



André Faria Martins

**Influência do tratamento térmico na morfologia e
fotoluminescência do SnO_2 submicrométrico**



André Faria Martins

Influência do tratamento térmico na morfologia e fotoluminescência do SnO₂ submicrométricos

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica das Professoras Doutoras Teresa Monteiro e Florinda Costa, Professoras associadas do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Este trabalho foi realizado no âmbito dos projetos PEst-UID/CTM/50025/2013 e RECI-II/FIS-NAN/0183/2012 (FCOMP-01-0124-FEDER-027479).

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA



universidade de aveiro



QUADRO
DE REFERÊNCIA
ESTRATÉGICO
NACIONAL
PORTUGAL 2007.2013



PROGRAMA OPERACIONAL COMPETITIVIDADE E INTERNACIONALIZAÇÃO



GOVERNO DE
PORTUGAL

Dedico este trabalho aos meus pais, avós, irmãs e Adriana

o júri

Presidente

Prof. Doutora Margarida Facão

Professora auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Teresa Monteiro

Professora associada c/ agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Fátima Cerqueira

Professora auxiliar do Departamento de Física da Universidade do Minho

agradecimentos

Gostaria de agradecer às Professoras Teresa Cabral Monteiro e Florinda Mendes da Costa por toda a disponibilidade e ajuda em todas as etapas deste trabalho, ao Doutor Nuno Ferreira por toda a ajuda no processo de síntese e análise estrutural, à Doutora Nabiha Ben Sedrine e ao Mestre José Carreira por toda a ajuda com os equipamentos e medidas experimentais de luminescência. Gostaria de agradecer ainda a toda a minha família e amigos e um agradecimento especial à Adriana por todo o apoio.

Palavras-chave

SnO₂, síntese de pós extrudidos e tratados termicamente e deposição de fluxo assistida por laser (LAFD), tratamentos térmicos em forno convencional e com laser de CO₂, caracterização morfológica, estrutural e ótica.

Resumo

Pretende-se com este trabalho, apresentar um estudo detalhado da luminescência de amostras de SnO₂ e contribuir para avaliar os efeitos da influência do tratamento térmico na morfologia, estrutura e luminescência deste óxido. As amostras em estudo foram obtidas por duas vias, extrusão e deposição por fluxo assistida por laser (do inglês *laser assisted flow deposition*, LAFD). Ambos os tipos de amostras foram submetidas a tratamentos térmicos após o crescimento em forno convencional e processamento a laser.

Os estudos estruturais, realizados por espectroscopia de Raman e difração de raios-X, permitiram concluir que todas as amostras cristalizam na estrutura tetragonal tipo rutilo, não sofrendo qualquer alteração de fase com os tratamentos térmicos efetuados. A morfologia das amostras policristalinas produzidas foi avaliada por microscopia eletrônica de varrimento, tendo sido observados tamanhos de grão entre os 100 e 400 nm após crescimento e tratadas termicamente até 1000 °C. Para maiores temperaturas (1500 °C) o tamanho de grão aumenta drasticamente (~ 10 µm). Os grãos apresentam formas poliédricas bem definidas e coalescem com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Sob excitação banda a banda a recombinação ótica das amostras é dominada por dois centros óticos que ocorrem na região verde (~ 2,45 eV) e vermelha (~ 1,85 eV) do espectro eletromagnético. Os resultados da análise da dependência da emissão verde com a temperatura e densidade de excitação indicam que o centro ótico se deve a uma recombinação de pares dador-aceitador. No caso da emissão vermelha, e em conformidade com a literatura, a recombinação é associada a um excitão ligado.

A intensidade da banda verde decresce rapidamente com a temperatura (descrita por uma energia de ativação de $E_a(\text{Verde}) = 11 \pm 1 \text{ meV}$ para os processos de desexcitação não radiativa), no mesmo intervalo em que a banda vermelha é povoada ($E_{a \text{ pov.}} = 30 \pm 10 \text{ meV}$). Os resultados experimentais sugerem uma correlação entre o processo de desexcitação da banda verde e o povoamento da banda vermelha. A desexcitação térmica da emissão vermelha é descrita por $E_{a \text{ despov.}} = 102 \pm 10 \text{ meV}$.

A intensidade relativa da banda verde é fortemente dependente da temperatura de tratamento térmico a que as amostras foram sujeitas. No caso particular das amostras sintetizadas por LAFD e tratadas termicamente com laser de CO₂ durante um curto intervalo de tempo verificou-se a extinção completa da emissão refletindo uma alteração na distribuição da concentração dos defeitos óticamente ativos nestas amostras que se encontram menos dopadas como demonstrado pelos espectros de excitação de luminescência.

keywords

SnO₂, laser assisted flow deposition (LAFD), heat treatments in a conventional furnace and CO₂ laser, optical, morphological and structural characterization.

abstract

The aim of this work is to present a detailed study of the luminescence of SnO₂ samples and help to evaluate the effects of the influence of heat treatment on the morphology, structure and luminescence of this oxide. The samples studied were obtained by two ways, extrusion and by laser assisted by laser assisted flow deposition (LAFD). Both types of samples were subjected to heat treatment after growth in a conventional oven and laser processing.

Structural studies performed by Raman spectroscopy and X-ray diffraction showed that all samples crystallize in the tetragonal rutile structure, not suffering any phase change with the heat treatment performed. The morphology of the polycrystalline samples produced was assessed by scanning electron microscopy and it has been observed grain sizes between 100 and 400 nm in the as-grown sample and thermally treated up to 1000 °C. For higher temperatures (1500 °C) the grain size increases drastically (~ 10 μm). The polyhedral grains have well defined shapes and coalesce with increasing heat treatment temperature.

Under band to band excitation, the optical recombination of the samples is dominated by two optical centers that occur in the green region (~ 2.45 eV) and red (~ 1.85 eV) of the electromagnetic spectrum. The analysis of the dependence of the green emission with the excitation temperature and density indicates that the optical center is due to a recombination of donor-acceptor pairs. In the case of red emission, and in accordance with the literature, the recombination is associated with a bounded excitation.

The intensity of the green strip decreases rapidly with temperature (as described by the activation energy $E_a(Verde) = 11 \pm 1 \text{ meV}$ for non-radiative deexcitation processes) within the same range, the red band is populated $E_{a \text{ pop.}} = 30 \pm 10 \text{ meV}$. The experimental results suggest a correlation between the deexcitation process of the green band and the settlement of the red band. The thermal field weakening in the red emission is described by $E_{a \text{ despov.}} = 102 \pm 10 \text{ meV}$.

The relative intensity of the green band is strongly dependent on the heat treatment temperature at which the samples were subjected. In the case of samples deposited by LAFD thermally treated with CO₂ laser for a short time there was a complete extinction of the emission reflecting a change in the distribution of concentration of the optically active defects in these samples that are less doped as demonstrated by the spectra excitation luminescence.

Índice

Índice de Figuras	I
Índice de Tabelas	III
Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 - Estrutura e propriedades do SnO ₂	3
Capítulo 3 – Metodologias de síntese e técnicas de caracterização	11
3.1 – Metodologias de síntese.....	11
3.2 – Técnicas de Caracterização.....	13
Capítulo 4 – Resultados experimentais e discussão	15
4.1- Amostras de pó extrudido	15
4.1.1 – Tratamento térmico em forno convencional	15
4.1.2 – Tratamento térmico com laser de CO ₂	32
4.2 - Amostras crescidas por LAFD	35
Capítulo 5 - Conclusões e trabalho futuro	43
Referências	47

Índice de Figuras

Figura 1 - Célula unitária do SnO ₂ . Adaptado de [20].	3
Figura 2 - Diagrama de fases Sn-O para condições de pressão atmosférica. Adaptado de [21].	4
Figura 3 - Espetros de XRD do SnO (a) e SnO ₂ (e). [22]	5
Figura 4 - Estrutura de bandas eletrônicas do SnO ₂ . Adaptado de [21].	7
Figura 5 - Espetros de fotoluminescência de: cristais únicos de SnO ₂ a baixa temperatura observados para diferentes intensidades de excitação (A), adaptado de [29], filmes finos de SnO ₂ depositados por CVD (B), adaptado de [16], nano cristais de SnO ₂ depositados por LAFD (C), adaptado de [39].	10
Figura 6 - Amostra de pó extrudido (esquerda) e amostra sintetizada por LAFD (direita).	11
Figura 7 - Representação esquemática da técnica LAFD. Adaptado de [39].	12
Figura 8 - Fotografia do processo de crescimento das amostras por LAFD.	13
Figura 9 - Difrátogramas das amostras apresentadas na Tabela 2	16
Figura 10 - Espetros de Raman das amostras referidas na Tabela 2. Os espetros foram realizados à temperatura ambiente sob excitação com fótons de 442 nm.	17
Figura 11 - Imagens de SEM para uma amostra as-grown e para as amostras P2, P4 e P5.	18
Figura 12 - Espetros PL a 15 K para uma amostra as-grown (A) e para as amostras sujeitas a tratamento térmico a 400 (B), 500 (C), 1000 (D) e 1500 °C (E) correspondentes às amostras P1, P2, P4 e P5 apresentadas na Tabela 2 ($E_{exc} = 3,8 \text{ eV}$).	20
Figura 13 - Espetros PL a 15 K sobrepostos para uma amostra as-grown (azul) e para as amostras com tratamento térmico a 400 (vermelho), 500 (rosa), 1000 (preto) e 1500 °C (verde) ($E_{exc} = 3,8 \text{ eV}$).	21
Figura 14 - Espetros de PL para temperaturas entre 15- 290 K para a amostra com tratamento térmico a 500 °C.	23
Figura 15 - Gráfico do decaimento da intensidade da emissão do centro verde com a temperatura para a amostra com tratamento térmico a 500 °C.	24
Figura 16 - Espetros PL a 15 K da amostra com tratamento térmico a 1500 °C para diferentes densidades de excitação.	28
Figura 17 - Gráfico da variação da intensidade da emissão do centro ótico verde em função da intensidade de excitação da amostra com tratamento térmico a 1500 °C.	29
Figura 18 - Gráfico do decaimento da intensidade da emissão do centro vermelho com a temperatura para a amostra com tratamento térmico a 500 °C (P2).	30
Figura 19 - Espetros de PLE para a amostra as-grown (preto) e para a amostra com tratamento térmico a 1000 °C (P4).	32
Figura 20 - Imagem SEM da amostra de pó comercial extrudido após tratamento térmico com um laser de CO ₂ (50 W).	33

Figura 21 - Espectro de Raman da amostra com tratamento térmico a laser CO ₂ 50W. O espectro foi realizado à temperatura ambiente sob excitação com fótons de 442 nm.....	34
Figura 22 - PL A 15 K da amostra com tratamento térmico a laser CO ₂ 50W (esquerda), na figura á direita está representado o gráfico e linearização da razão das intensidades entre a banda verde e vermelha em função do tratamento térmico convencional entre 400 e 1500 °C (pontos e linha verde) e ainda a razão de intensidades da amostra com tratamento térmico a laser CO ₂ 50W (ponto vermelho).	34
Figura 23 - Difratoograma das amostras apresentadas na Tabela 3: as-grown (A1), com tratamento térmico a laser (A2) e com tratamento térmico em forno convencional (A3).	36
Figura 24 – Espectros de Raman para as amostras apresentadas na tabela 3: as-grown (A1), com tratamento térmico a laser (A2) e com tratamento térmico em forno convencional (A3). Os espectros foram realizados à temperatura ambiente sob excitação com fótons de 442 nm.	37
Figura 25 - Imagens SEM da amostra as-grown (A1).	37
Figura 26 - Imagens SEM da amostra com tratamento térmico a laser CO ₂ 40W (A2).	38
Figura 27 - Imagens SEM da amostra com tratamento térmico em forno convencional a 1000 °C (A3).	38
Figura 28 - Espectros PL para diferentes temperaturas para a amostra as-grown (A1).	40
Figura 29 - Espectros PL para diferentes temperaturas da amostra com tratamento térmico a laser (A2).	41
Figura 30 - Espectros PL a 15K para as amostras apresentadas na Tabela 3: as-grown (A1), com tratamento térmico a laser (A2) e com tratamento térmico em forno convencional (A3)	41
Figura 31 - Espectros de PLE para as amostras apresentadas na Tabela 3.	42

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Modos vibracionais do SnO ₂ (em unidades de cm ⁻¹)	6
Tabela 2 - Listagem das amostras de pó extrudido produzidas.....	15
Tabela 3 - Listagem das amostras produzidas por LAFD.....	35

Capítulo 1 – Introdução

O óxido de estanho, SnO_2 , é um semicondutor com uma condutividade intrínseca tipo-n, gerada por lacunas de oxigénio e átomos intersticiais de Sn que atuam como dadores superficiais. Este óxido tem sido vastamente investigado como óxido condutor transparente [1]. O SnO_2 possui um elevado hiato energético (3,6 eV a 300 K), sendo uma matriz atrativa para emissão eletricamente ativada [2]. O SnO_2 apresenta uma elevada transparência ótica na região do visível, acima de 90%, baixa resistividade elétrica (10^{-4} a $10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$) e boa estabilidade química [3]. Estas propriedades tornam possível a sua aplicação em vários tipos de dispositivos destacando-se a aplicação como elétrodos transparentes [4], dispositivos optoeletrónicos [5], sensores de gases [6], células solares [7], fotocondutores [8] e transístores [9].

Esta matriz óxida tem sido obtida por diferentes métodos, nomeadamente, pelo processo hidrotérmico [11], a técnica de pirólise por pulverização [12], o método de sol-gel [13], a co-precipitação [14], a reação de estado sólido [15], a deposição química na fase de vapor [16], entre outros. Em particular, nos últimos anos, a produção deste material com dimensões nanométricas tem assumido uma grande relevância em diversos tipos de aplicações entre as quais as relacionadas com sensores de gases e fotocatalise [10]. A esta escala as propriedades físicas do material são distintas do seu congénere em volume [11]. A relação área/volume aumenta drasticamente nos materiais de dimensões nanométricas, sendo esta uma das características mais importantes dos nanomateriais, permitindo desenvolver sensores de elevada sensibilidade baseados nos efeitos de superfície. Para além desta característica, a redução de dimensionalidade em nanomateriais manifesta-se ainda nas propriedades elétricas, térmicas e óticas sendo que, nestas últimas, os efeitos de confinamento quântico (que ocorrem quando o tamanho do nanocristal é comparável ou menor que o raio de Bohr do excitão (2,4 nm para o SnO_2 [12]) podem induzir desvios significativos para maiores energias da absorção intrínseca do material [12].

Embora o SnO_2 seja um material muito estudado, a luminescência desta matriz não dopada continua a ser objeto de controvérsia na literatura [13-15]. Tipicamente, e

independentemente da metodologia de crescimento/síntese, a emissão do SnO_2 observada sob excitação banda a banda, é dominada por bandas largas não estruturadas na região do ultravioleta ($\sim 3,0$ eV), verde ($\sim 2,6$ eV) e vermelho ($\sim 1,9$ eV) cuja natureza ainda não se encontra completamente esclarecida [13-17]. Nesse sentido, pretende-se com este trabalho, apresentar um estudo detalhado da luminescência de amostras de SnO_2 e contribuir para avaliar os efeitos da influência do processamento a laser na morfologia, estrutura e luminescência desta matriz. As amostras em estudo foram obtidas por duas vias, pó comercial extrudido e tratado termicamente e deposição por fluxo assistida por laser (do inglês *laser assisted flow deposition*, LAFD) e submetidas a tratamento em forno e a laser após o crescimento.

Esta tese encontra-se organizada em cinco capítulos. Para além deste capítulo introdutório que reflete simultaneamente os objetivos e a motivação da tese, apresenta-se no segundo capítulo a estrutura cristalina do óxido de estanho (SnO_2) bem como as suas propriedades óticas e morfológicas mais relevantes. O terceiro capítulo encontra-se subdividido em duas partes, numa primeira é descrita a metodologia de síntese das amostras estudadas, a técnica de deposição de fluxo assistida por laser (LAFD) assim como os tratamentos térmicos realizados após o crescimento e em seguida são descritas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho: difração de raios-X (XRD), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de Raman e de fotoluminescência (PL). No quarto capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados experimentais. Por último, no quinto capítulo, apresentam-se as conclusões finais do trabalho e perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2 - Estrutura e propriedades do SnO₂

O SnO₂ cristaliza na fase tetragonal, estrutura tipo rutilo cujo grupo espacial de simetria é D_{4h}^{14} , $P4_2/mnm$. As constantes de rede são $a = b = 4,7374 \text{ \AA}$ e $c = 3,1864 \text{ \AA}$ [18]. Na Figura 1 encontra-se representada a célula unitária do SnO₂. A coordenação dos átomos corresponde a Sn: $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e para o O: $\pm(x, x, 0)$ e $\pm(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2})$. A estrutura consiste em cadeias de octaedros de SnO₆ e cada par partilha arestas opostas. Cada átomo de estanho está rodeado octaedricamente por 6 átomos de oxigénio enquanto cada átomo de oxigénio se encontra rodeado por 3 átomos de estanho localizados nos vértices de um triângulo equilátero. Cada octaedro não é regular, exibindo uma ligeira distorção ortorrômbica e encontra-se em contacto com 10 octaedros próximo-vizinhos dos quais 2 partilham oxigénios nas arestas e 8 partilham iões de oxigénio nos vértices [19].

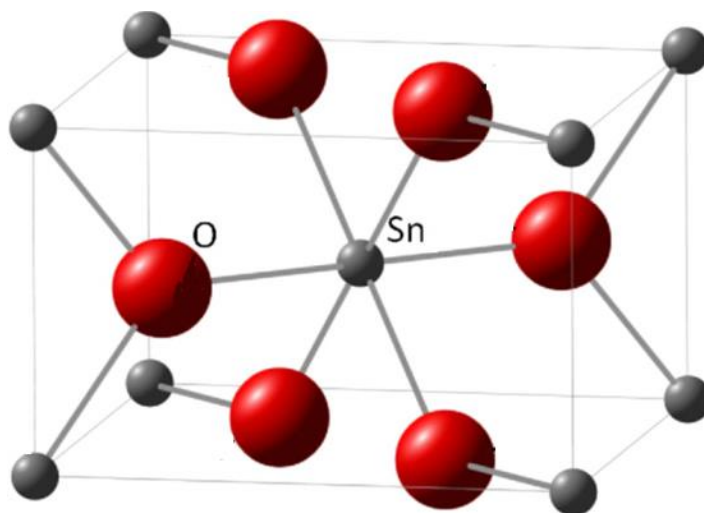


Figura 1 - Célula unitária do SnO₂. Adaptado de [20].

Para além do SnO₂ (do inglês *stannic oxide*) o óxido de estanho pode também cristalizar como SnO (do inglês *stannous oxide*) refletindo a valência dual do estanho, Sn⁴⁺ e Sn²⁺, respetivamente. A Figura 2 ilustra parte do diagrama de fases Sn-O para condições de pressão atmosférica [21]. O diagrama revela que para temperaturas intermédias ocorrem fases de óxido de estanho intermediárias entre o SnO e o SnO₂, nomeadamente o

Sn_3O_4 , sendo que a forma termodinamicamente mais estável do óxido de estanho corresponde ao SnO_2 .

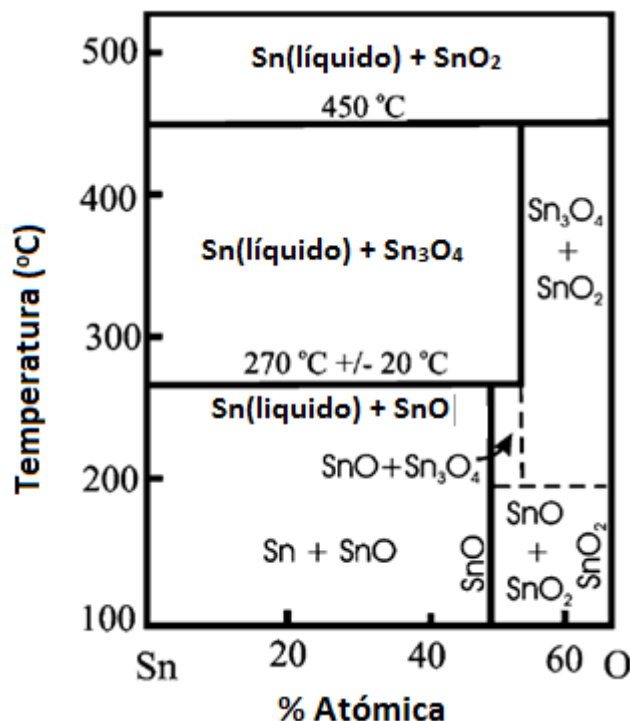


Figura 2 - Diagrama de fases Sn-O para condições de pressão atmosférica. Adaptado de [21].

Dependendo do método de preparação, temperatura e atmosfera podem então ser observadas fases cristalinas intermédias entre o SnO e o SnO_2 . O monóxido de estanho possui três tipos de estruturas cristalinas: tetragonal, $\alpha\text{-SnO}$ ($P4/nmm$, $a = 3,796 \text{ \AA}$ e $c = 4,816 \text{ \AA}$), ortorrômbica e $\beta\text{-SnO}$ [22]. O Sn_3O_4 cristaliza no sistema triclinico com parâmetros de rede: $a = 4,86 \text{ \AA}$; $b = 5,88 \text{ \AA}$; $c = 8,20 \text{ \AA}$; $\alpha = 93,00^\circ$; $\beta = 93,35^\circ$; e $\gamma = 91,00^\circ$ [21][22] enquanto o Sn_2O_3 cristaliza também no sistema triclinico ($a = 5,487 \text{ \AA}$; $b = 8,179 \text{ \AA}$; $c = 3,714 \text{ \AA}$; $\alpha = 93,8^\circ$; $\beta = 92,3^\circ$; e $\gamma = 90^\circ$) [23]. As diferentes fases cristalinas do óxido de estanho podem ser identificadas por difração de raios-X como se ilustra na Figura 3 para o caso de vários pós processados por evaporação térmica e sujeitos a diferentes tratamentos térmicos [22]. Na Figura 3 os difractogramas a) e e) correspondem ao SnO tetragonal e ao SnO_2 , respetivamente. O primeiro corresponde a uma fase termodinâmica instável que pode decompor-se em SnO_2 e estanho metálico a altas temperaturas [21, 22].

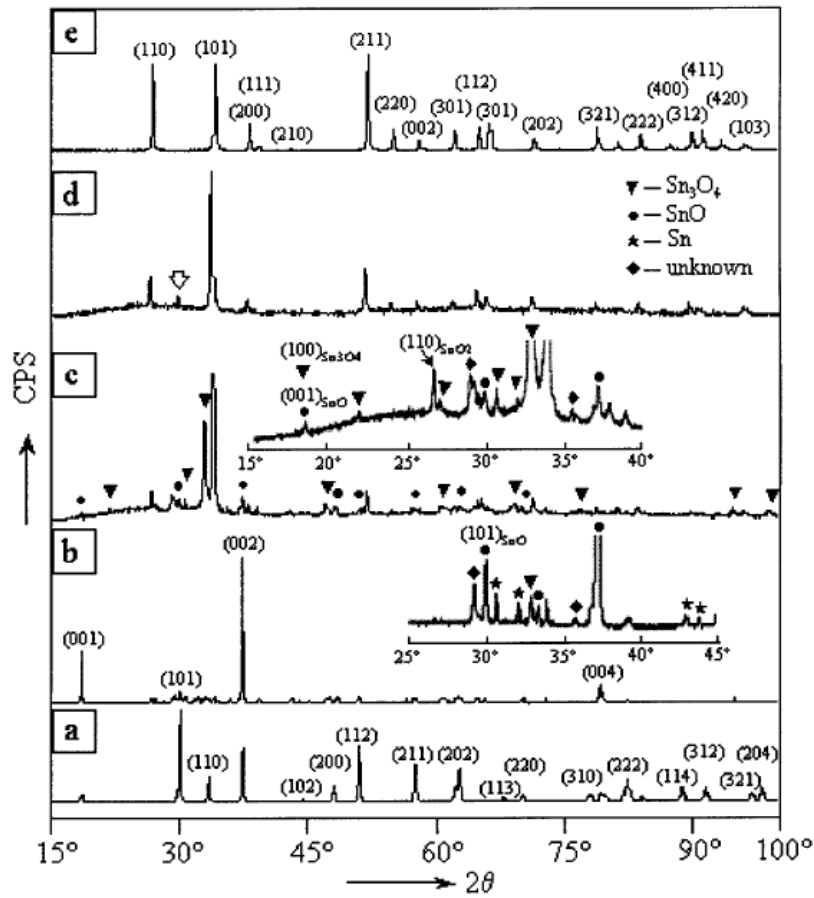


Figura 3 - Espectros de XRD do SnO (a) e SnO₂ (e). [22]

Refira-se ainda que o processo de oxidação do SnO para o SnO₂ tem sido assumido como um processo de dois passos via a formação da fase intermédia de Sn₃O₄ [21]. Para além dos padrões de difração de raios-X, o SnO e o SnO₂ podem ser distinguidos pelos seus espectros de Raman e de infravermelho, sendo que modos vibracionais adicionais que não pertencem a nenhuma das fases cristalinas mencionadas são frequentemente associados às fases intermédias [22]. De acordo com Batzil *et al.* [21] e Song *et al.* [24] foram reportados modos vibracionais ativos em Raman para a fase intermédia do Sn₃O₄ localizados a 143 cm⁻¹, 170 cm⁻¹ e 238 cm⁻¹ e para o SnO a 113 cm⁻¹ e 211 cm⁻¹. No caso do SnO₂, que constitui a forma de óxido de estanho mais estudada nesta dissertação, e em concordância com a Figura 1, existem 6 átomos na célula unitária que dão lugar a $6 \times 3 = 18$ modos vibracionais [21] que, em $\vec{k} = 0$, na primeira zona de Brillouin, correspondem às seguintes representações irreduzíveis previstas pela teoria de grupos [21]:

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u$$

Destes, os modos ativos em Raman são quatro: três modos não degenerados correspondendo às simetrias A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e o modo E_g duplamente degenerado. Os outros correspondem a modos ativos em infravermelho (com simetrias A_{2u} e E_u), silenciosos (A_{2g} , B_{1u} e A_{2u}) e os restantes (E_u) são modos acústicos. A assinatura dos modos vibracionais do SnO_2 não tem sido consensual na literatura como se evidencia pelos resultados experimentais e calculados [25-27] apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Modos vibracionais do SnO_2 (em unidades de cm^{-1})

REF.	A_{1g}	B_{2g}	B_{1g}	A_{2g}	E_g	$A_{2u}(TO)$	$A_{2u}(LO)$	B_{1u}	$E_u(TO)$	$E_u(LO)$
[25]	638	782	100*	398*	476	477	705	140*	244	276
								505*	293	366
									618	710
[26]						465	704		243	273
									284	368
									605	757
[27]	776	123		475						

*Valores calculados

Cálculos teóricos da estrutura de bandas eletrónica do SnO_2 permitem concluir que se trata de um semicondutor de hiato direto ($E_g \sim 3,6 \text{ eV}$) com os extremos das bandas de condução e valência a ocorrer no ponto Γ (no centro da 1ª zona de Brillouin, em $\vec{k} = 0$), sendo o mínimo da banda de condução composto por um único mínimo com uma dispersão parabólica análoga à do eletrão livre. O mínimo da banda de condução é essencialmente construído com base nos estados 5s do Sn, sendo que a massa efetiva do eletrão é reportada com valores entre 0,23-0,3 [28]. O máximo da banda de valência é construído com base nas orbitais 2p do oxigénio com mistura de estados s e p do Sn [21]. As massas efetivas dos buracos (do inglês *holes*) são elevadas, como se infere da baixa parabolicidade das bandas de valência, sendo pois consistente com uma baixa condutividade por estes portadores de carga [21]. Embora o material seja de hiato energético direto, a simetria do

máximo da banda de valência impõe que as transições óticas entre os extremos das bandas sejam proibidas por dipolo elétrico [28, 29] e fortemente dependentes de efeitos de polarização.

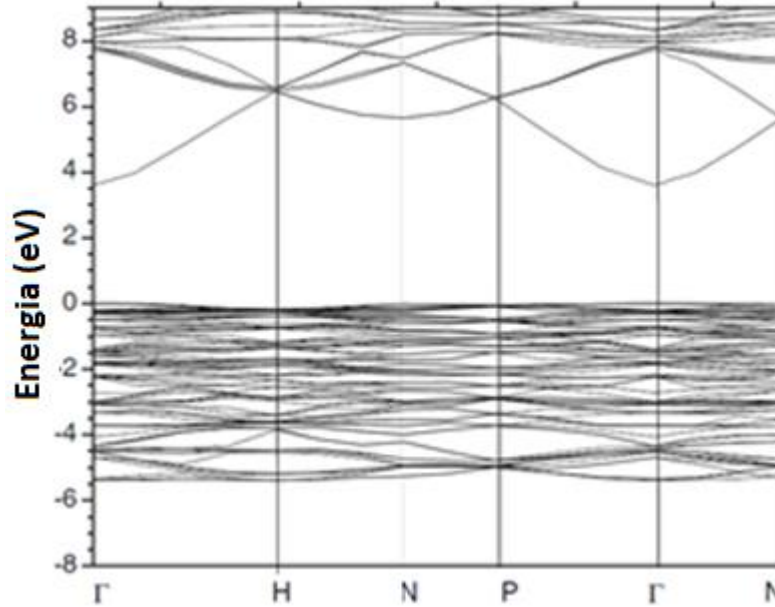


Figura 4 - Estrutura de bandas eletrônicas do SnO_2 . Adaptado de [21].

Como já referido, o SnO_2 é um semiconductor tipo-n caracterizado por possuir um elevado hiato energético e elevada condutividade elétrica. Tal como no caso de outros óxidos, as lacunas de oxigénio, V_O , têm sido apontadas como os principais defeitos pontuais que intervêm na geração de eletrões responsáveis pela condutividade tipo-n. Estas lacunas de oxigénio possuem baixas energias de formação, dando lugar a níveis de dadores superficiais localizados a 30 e 130 meV abaixo da banda de condução para os estados correspondentes ao defeito simples e duplamente ionizado, respetivamente [30, 31]. Para além das lacunas de oxigénio, o estanho intersticial, Sn_i , assume também um papel de relevo na criação de eletrões de condução, introduzindo estados eletrónicos acima do mínimo da banda de condução [28]. Este efeito, juntamente com uma elevada concentração de portadores (semiconductor degenerado), está na origem da observação de um desvio do hiato energético para maiores energias, conhecido por desvio de Burstein-Moss [21, 32, 33]. Para além destes defeitos intrínsecos, a dopagem tipo-n do SnO_2 tem sido realizada por mecanismos extrínsecos através da incorporação deliberada de Sb^{5+} e F^- em posições substitucionais de Sn^{4+} e O^{2-} , respetivamente. Embora estes iões sejam

os dopantes tipo-n mais utilizados, os elementos de Mo, Ta e Cl são também frequentemente considerados para as mesmas finalidades [28]. A criação de estados aceitadores que conduzam à dopagem tipo-p no SnO₂ tem sido conseguida com base na dopagem intencional com cátions dos grupos II e III, entre os quais o Zn, Al, Ga e Fe e também por elementos do grupo V, como por exemplo o N. A dopagem tipo-p é frequentemente inibida pela presença de defeitos compensadores, entre os quais as lacunas de oxigénio e o estanho intersticial, cuja concentração aumenta com o aumento da concentração dos aceitadores [28].

O elevado hiato energético deste óxido semiconductor permite a incorporação de vários níveis de energia eletrónicos na banda de energias proibida. Em amostras de elevada qualidade foram reportadas transições óticas a energias $hf = E_g - E_X$ correspondendo à recombinação de excitão livre (quasi-partícula formada por excitação banda a banda com comportamento análogo ao de um átomo de hidrogénio modelado pela constante dielétrica do semiconductor) localizadas nas proximidades do hiato do material [34, 35]. E_X corresponde à energia de ligação do excitão livre e, para o caso do SnO₂, têm sido reportados valores de 32 meV [34, 36] e 130 meV [28]. A presença de dadores e/ou aceitadores nas amostras pode dar lugar à formação de excitões ligados cuja recombinação ocorre a menor energias, tipicamente a $hf = E_{FX} - E_{lig.exc}$ onde E_{FX} corresponde à energia de recombinação do excitão livre e $E_{lig.exc}$ à energia de ligação do excitão ligado, como por exemplo as linhas I1 e I2 representadas na Figura 5. A coexistência de dadores e aceitadores na rede permite ainda a observação de outro tipo de transições óticas entre as quais as transições banda-aceitador/dador (e-A; h-D) assim como a emissão de pares dador-aceitador (DAP) envolvendo níveis eletrónicos superficiais e/ou profundos [22]. Para além de defeitos superficiais é comum observar-se num dado semiconductor a presença de níveis profundos. No caso de amostras não dopadas intencionalmente, estes níveis eletrónicos profundos (localizados sensivelmente a meio do hiato energético), estão muitas vezes associados a defeitos intrínsecos. No SnO₂ embora os diferentes estados de carga da V_O tenham sido associados a dadores superficiais localizados 30 meV e 130 meV abaixo do mínimo da banda de condução [30, 31, 37] alguns trabalhos recentes sugerem, por medidas

de ressonância paramagnética eletrônica, a existência de um quasi- contínuo de níveis superficiais de doadores entre 150 e 300 meV abaixo da banda de condução [37]. Paralelamente, têm também sido desenvolvidos cálculos teóricos sobre a localização dos níveis de energia das lacunas de oxigênio geradas em configurações de superfície, nomeadamente quando criadas em sítios de oxigênio (nas superfícies (110) nos locais de oxigênio que formam um ângulo de 100° com os vizinhos próximos do estanho, O_{bridge} , ou os que formam um ângulo de 130° , $O_{in-plane}$), e os resultados preveem a localização deste tipo de níveis de energia sensivelmente entre 0,9 eV e 1,4 eV acima da banda de valência, ou seja, que a configuração das lacunas de superfície introduza níveis profundos no hiato do SnO_2 [37]. As lacunas de estanho têm também sido reportadas como defeitos que introduzem níveis aceitadores no SnO_2 [38].

Estruturas macro e nanocristalinas de SnO_2 apresentam geralmente bandas de emissão largas e não estruturadas na região visível e infravermelho próximo como se ilustra na Figura 5. Estas bandas de emissão, cujos máximos ocorrem a $\sim 2,7$ eV, $\sim 2,4$ eV e $\sim 1,9$ eV têm sido associadas à presença de defeitos profundos, sendo que as V_O e o Sn_i têm sido apontados como defeitos superficiais que estão também envolvidos no processo de recombinação [15, 16, 39]. Recentemente, o mecanismo de recombinação da emissão vermelha foi identificado como uma transição de natureza excitónica, como atestado por medidas de densidade de excitação e espectroscopia resolvida no tempo [39].

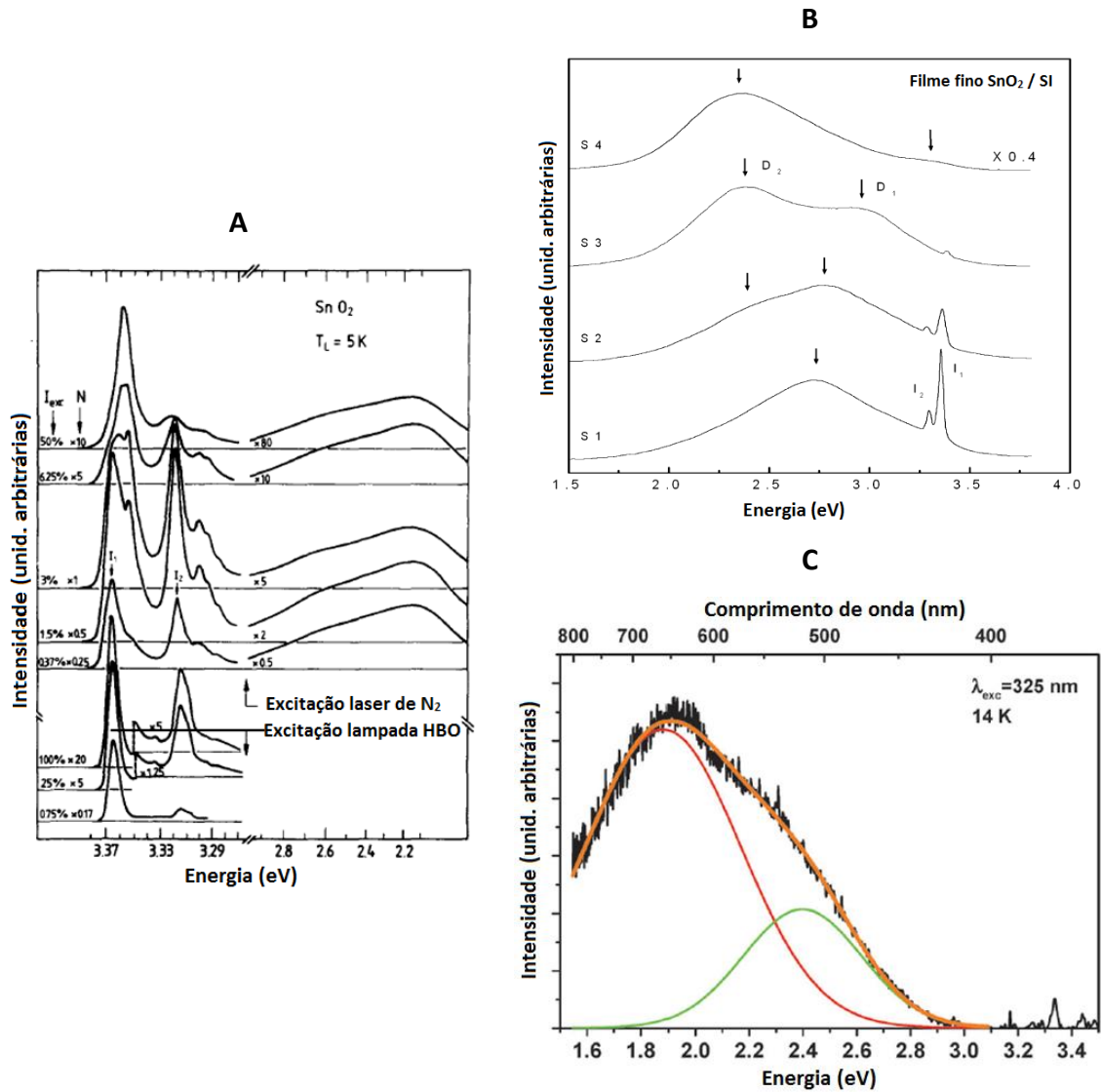


Figura 5 - Espectros de fotoluminescência de: cristais únicos de SnO₂ a baixa temperatura observados para diferentes intensidades de excitação (A), adaptado de [29], filmes finos de SnO₂ depositados por CVD (B), adaptado de [16], nano cristais de SnO₂ depositados por LAFD (C), adaptado de [39].

Com o objetivo de contribuir para a clarificação da natureza destas bandas de emissão largas e não estruturadas em amostras de SnO₂ serão apresentados ao longo desta dissertação os resultados dos estudos espectroscópicos sistemáticos desenvolvidos em amostras obtidas por duas metodologias de processamento: pós extrudidos e tratados termicamente e deposição por fluxo assistida por laser (LAFD). O papel da temperatura de tratamento térmico e a potência do laser na recombinação ótica do semiconductor será objeto de estudo, assim como a influência de um tratamento térmico posterior realizado por laser.

Capítulo 3 – Metodologias de síntese e técnicas de caracterização

3.1 – Metodologias de síntese

Foram processados dois conjuntos distintos de amostras a partir de pó comercial de SnO_2 (óxido de estanho (IV) da Aldrich com 99,9% de pureza). O primeiro conjunto foi obtido por extrusão do pó de SnO_2 moído ao qual foi adicionado previamente álcool polivinílico (PVA). As amostras extrudidas em placas retangulares com dimensões $100 \times 300 \times 2 \text{ mm}^3$ foram posteriormente sujeitas a tratamentos térmicos ao ar em forno convencional a várias temperaturas entre os 400 °C e os 1500 °C durante duas horas. Adicionalmente, uma das amostras extrudida foi sujeita a um tratamento térmico superficial local com um laser de CO_2 (Spectron, $\lambda = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$) e uma potência de 50 W durante 15 minutos. O segundo conjunto de amostras foi obtido através da técnica de deposição por fluxo assistida com laser (LAFD) através da qual foram depositados cristais submicrométricos de SnO_2 num substrato de silício. Similarmente ao primeiro conjunto, as amostras obtidas por LAFD foram também sujeitas a um tratamento térmico superficial através do varrimento de uma linha laser de CO_2 de 40 W sob toda a amostra com uma velocidade de varrimento de 0,005 mm/s ou em forno convencional a 1000 °C durante duas horas.



Figura 6 - Amostra de pó extrudido (esquerda) e amostra sintetizada por LAFD (direita).

Na técnica de LAFD um feixe laser de CO₂ de 200W (spectron, $\lambda=10,6\text{ }\mu\text{m}$) é focado no topo de um precursor cilíndrico de SnO₂ extrudido e a potência do feixe é aumentada até induzir a fusão do material e posterior vaporização. Através de um mecanismo vapor/sólido cristais de SnO₂ são nucleados, crescidos e depositados num substrato. Para realizar esta técnica utilizou-se a câmara de crescimento de um sistema de fusão de zona com laser (do inglês *laser floating zone, LFZ*) modificada. Neste sistema o laser CO₂ é acoplado a um sistema ótico para transformar o feixe cilíndrico num feixe em forma de coroa circular, de modo a incidir radialmente no topo do precursor (cujo movimento vertical e rotativo é controlado por motores). O aquecimento localizado promove a evaporação do material, dando-se a condensação num substrato de silício que se encontra num suporte superior cujo movimento é também controlado por um motor (Figura 7).

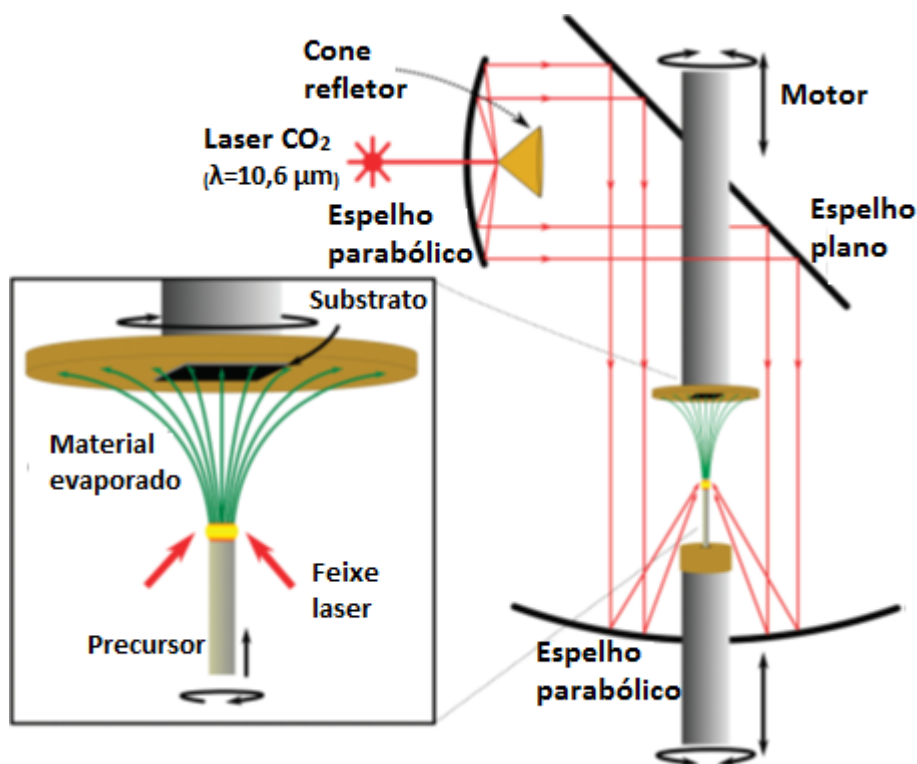


Figura 7 - Representação esquemática da técnica LAFD. Adaptado de [39].

De forma a garantir a uniformidade no aquecimento da amostra foi induzida uma rotação de 5 rpm tanto no precursor como no substrato com sentidos de rotação inversos

entre ambos. Como base em estudos anteriores que demonstram que a potência utilizada no laser, após ser suficiente para promover a fusão, só influencia a quantidade de partículas depositadas não alterando o tamanho e fase das mesmas [40], foi utilizada uma potência de 40 W e uma velocidade de alimentação de 100 mm/h de forma a obter uma maior densidade de partículas. Todas as amostras foram crescidas ao ar e à pressão atmosférica.



Figura 8 - Fotografia do processo de crescimento das amostras por LAFD.

Os tratamentos térmicos superficiais a laser foram realizados com o mesmo laser de CO₂ (Spectron, $\lambda=10,6 \mu\text{m}$) fazendo um varrimento da amostra com o feixe recorrendo a uma cabeça galvanométrica. As amostras foram colocadas num posicionador linear automático a uma distância de 15 cm da cabeça galvanométrica (distância focal) e o feixe foi disperso numa linha fixa com 10 mm de comprimento, fazendo um varrimento da amostra utilizando uma potência do feixe a 40 W e uma velocidade de varrimento de 0,005 mm/s.

3.2 – Técnicas de Caracterização

As amostras produzidas por extrusão e tratadas termicamente e as amostras obtidas por deposição por fluxo assistida por laser (LAFD) foram caracterizadas do ponto

de vista estrutural, morfológico e ótico. As fases cristalinas das amostras foram avaliadas por difração de raios-X, XRD, e por espectroscopia de Raman à temperatura ambiente. Para a XRD foi utilizado um difratômetro PANalytical X'Pert PRO usando a base de dados JCPDS, com ângulos medidos entre 10-80 °C.

No caso da espectroscopia de Raman foi utilizado um espectrômetro HORIBA Jobin Yvon LabRam HR800 que dispõe de um microscópio acoplado confocalmente a um espectrômetro com uma distância focal de 800 mm, duas redes de difração intermutáveis (1800 linhas/mm e 2400 linhas/mm). O microscópio utilizado exibe estabilidade elevada e graduação de foco de 1 µm. O sistema incorpora ainda um microcontrolador e uma câmara vídeo para visualização e focagem do laser na superfície das amostras. Três lasers de diferentes comprimentos de onda estão disponíveis como fonte de excitação: um laser de He-Cd (325 nm e 442 nm), um laser de estado sólido (532 nm) e um laser de He-Ne (632 nm).

A morfologia e a microestrutura das amostras foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) utilizando um microscópio Vega 3 SBH SEM da Tescan com um feixe de elétrons acelerado com 25 kV.

De modo a avaliar os processos de emissão e o efeito dos diferentes métodos de síntese e tratamento térmico nas amostras de óxido de estanho foram realizadas medidas de fotoluminescência (PL) e excitação de luminescência (PLE) à temperatura ambiente utilizando uma lâmpada de Xenon de 450 W como fonte de excitação, num sistema Fluorolog-3 da Horiba Scientific. Este sistema possui uma rede de difração dupla (2 × 180 mm, 1200 linhas/mm) para a excitação e rede de difração iHR550 tripla (550 mm, 1200 linhas/mm) para a emissão. Foi ainda realizada PL em função da temperatura entre os 15 K e a temperatura ambiente e para tal as amostras foram colocadas em vácuo na ponta fria de um criostato de ciclo fechado de He. O monocromador de dispersão utilizado foi um sistema Spex 1704 com um metro de distância focal e uma rede de difração com 1200 linhas/mm. Utilizou-se como sistema de deteção um fotomultiplicador Hamamatsu R928 e como fonte de excitação um laser contínuo de Hélio-Cádmio (He-Cd) com comprimento de onda de 325 nm (3,8 eV) correspondendo a uma energia de excitação superior ao hiato energético do SnO₂.

Capítulo 4 – Resultados experimentais e discussão

4.1- Amostras de pó extrudido

4.1.1 – Tratamento térmico em forno convencional

Seguindo a metodologia referida no capítulo anterior foram produzidas 5 amostras na forma de placas extrudidas de pó comercial moído, as quais foram sujeitas a diferentes tratamentos térmicos em forno convencional, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Listagem das amostras de pó extrudido produzidas.

Amostra	Forno (2h)
Placa 1 (P1)	400 °C
Placa 2 (P2)	500 °C
Placa 3 (P3)	750 °C
Placa 4 (P4)	1000 °C
Placa 5 (P5)	1500 °C

Após o tratamento térmico, as amostras foram caracterizadas estrutural, morfológica e ópticamente recorrendo às técnicas experimentais apresentadas no Capítulo 3.

A análise estrutural das amostras foi realizada por XRD e os correspondentes difratogramas encontram-se ilustrados na Figura 9.

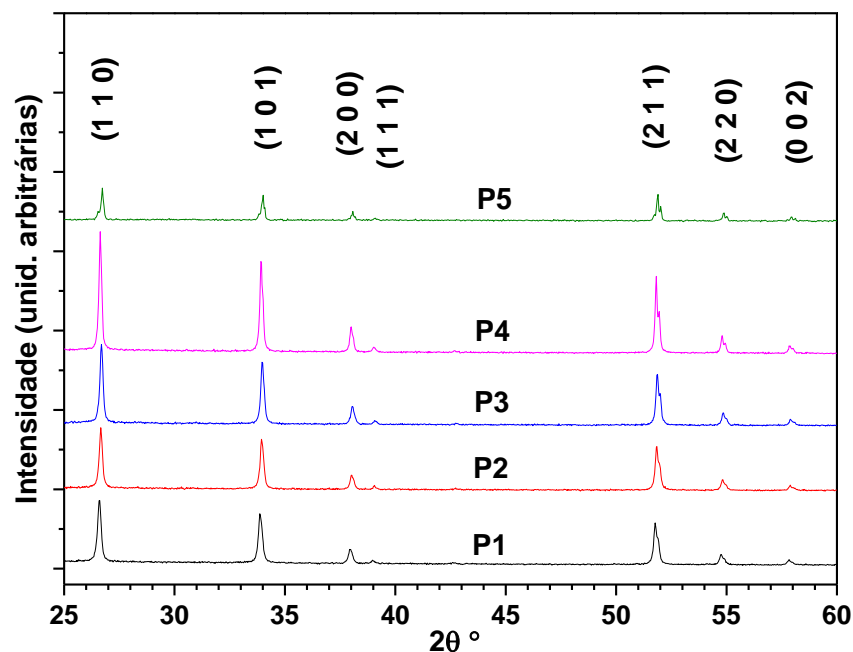


Figura 9 - Difratomogramas das amostras apresentadas na Tabela 2

A Figura 9 evidencia um conjunto de máximos de difração característicos de um material cristalino cuja indexação ao SnO_2 foi realizada recorrendo à base de dados padronizados JCPDS. Em concordância com o discutido no Capítulo 2, o difratograma permite concluir que todas as amostras cristalizam na fase tetragonal tipo rutilo $P4_2/mnm$. Da análise dos padrões de difração identifica-se ainda que não existem fases de óxidos de estanho secundárias, ou seja, os tratamentos térmicos a diferentes temperaturas não produziram novas fases, sendo assim, todas as amostras referidas são monofásicas e correspondem a SnO_2 . Os parâmetros de rede a e c das amostras foram calculados recorrendo à lei de Bragg e à relação das distâncias interplanares para os sistemas tetragonais, equações 1 e 2, respetivamente [41]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar, $h k l$ os índices de Miller, θ o ângulo de Bragg, e λ o comprimento de onda dos raios-X utilizados (1,54 Å). Obtiveram-se os valores $a = b = 4,738$ Å e $c = 3,187$ Å que se encontram em concordância com os valores reportados na literatura [18] e referidos no Capítulo 2 deste documento. Para além das medidas de XRD as amostras foram também estudadas por espectroscopia de Raman à temperatura ambiente, como se ilustra na Figura 10.

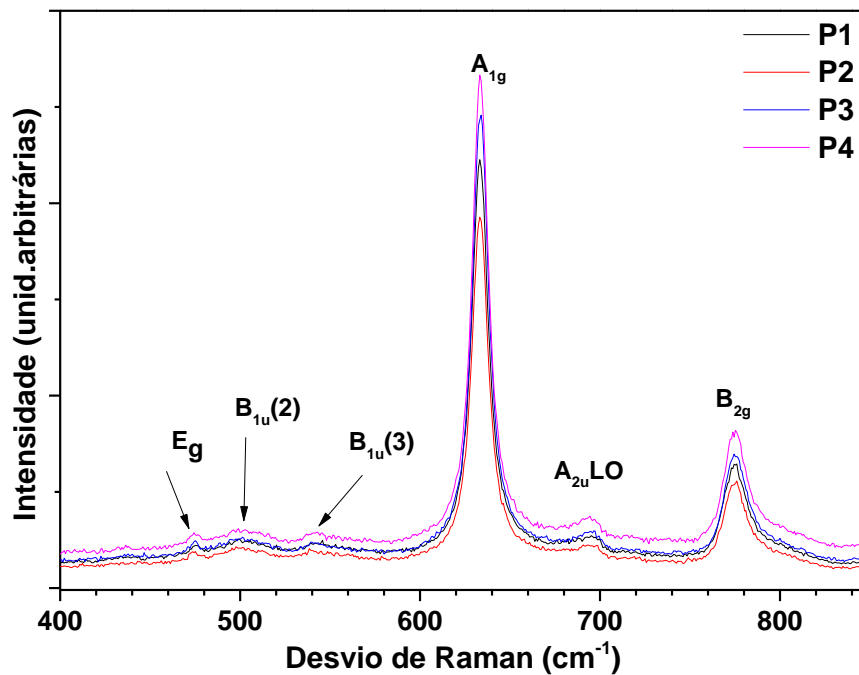


Figura 10 - Espectros de Raman das amostras referidas na Tabela 2. Os espectros foram realizados à temperatura ambiente sob excitação com fotões de 442 nm.

Como foi discutido no Capítulo 2 deste trabalho são esperados quatro modos ativos em Raman de primeira ordem: três modos não degenerados correspondendo às simetrias A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e o modo E_g duplamente degenerado. Na gama em estudo são observados os modos de vibração E_g , A_{1g} , B_{2g} para desvios de Raman de 475, 633 e 775 cm^{-1} respetivamente e cujos valores estão em concordância com os valores reportados na literatura [25], corroborando que o SnO_2 produzido possui a estrutura tetragonal tipo rutilo determinada por XRD. No entanto é possível observar três modos adicionais no espectro de Raman, a 500, 542 e 695 cm^{-1} que se encontram reportados na literatura como os modos ativos em infravermelho $B_{1u}(2)$, $B_{1u}(3)$ e $A_{2u}(LO)$, respetivamente [27]. A observação

destes modos tem sido associada a alterações estruturais induzidas pela desordem, permitindo relaxar as regras de seleção em $\vec{k} = \vec{0}$, sendo de considerar a participação na dispersão de Raman de fonões fora da zona correspondente ao centro da zona de Brillouin [42]. Deste modo, os resultados experimentais de espectroscopia de Raman e difração de raios-X permitem concluir que as amostras policristalinas de óxido de estanho produzidas são monofásicas.

A morfologia das amostras de óxido de estanho e os efeitos do tratamento térmico a diferentes temperaturas na morfologia e microestrutura, foi avaliada recorrendo à microscopia eletrónica de varrimento (SEM), como se ilustra na Figura 11. As micrografias apresentadas correspondem às observações da amostra sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 500, 1000 e 1500 °C, respetivamente.

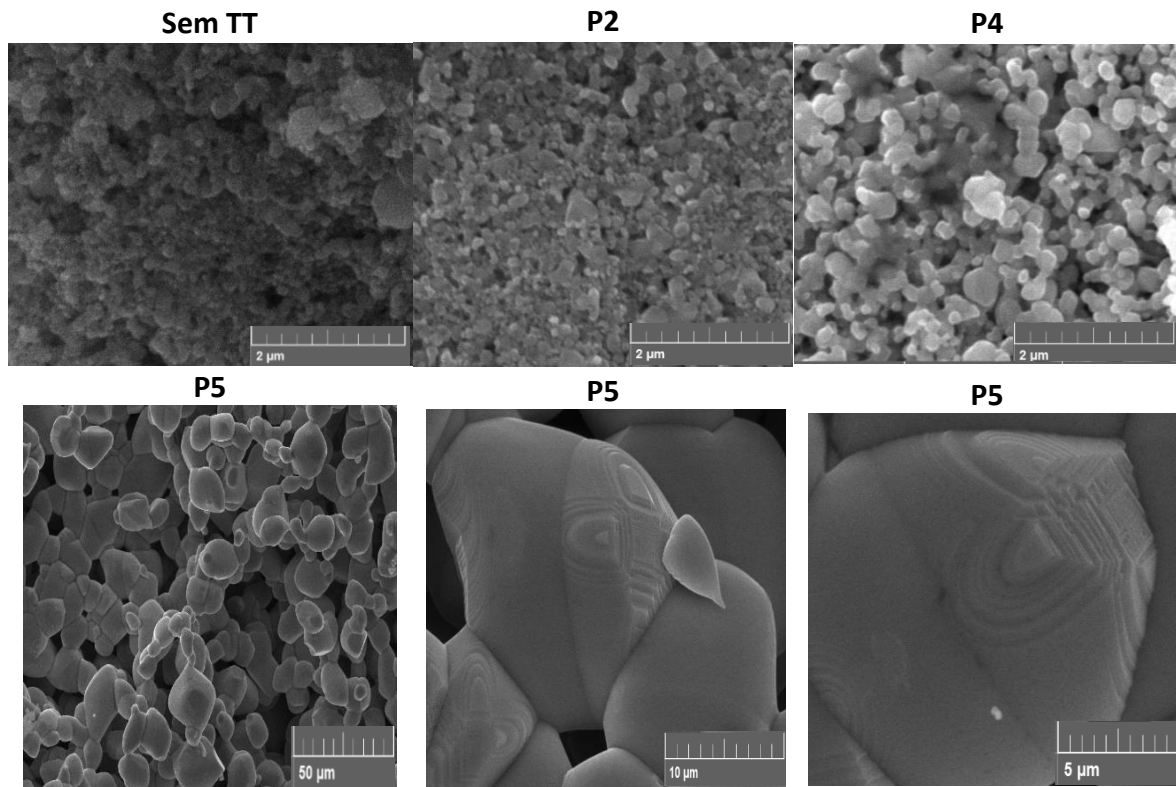


Figura 11 - Imagens de SEM para uma amostra as-grown e para as amostras P2, P4 e P5.

Das imagens de SEM é possível observar que com o incremento da temperatura de tratamento térmico ocorre um aumento no tamanho de grão que evolui de cerca de

100 nm para 400 nm entre a amostra sem tratamento térmico e a amostra com tratamento térmico a 1000 °C, respectivamente. Refira-se também, que no caso desta última, os grãos exibem uma forma mais definida e tamanhos de grão mais uniformes. Para a amostra com tratamento térmico a 1500 °C observa-se um aumento muito acentuado no tamanho de grão para cerca de 10 μm e ainda coalescência entre os grãos, revelando densificação da amostra.

A fotoluminescência das amostras produzidas foi estudada sob condições de excitação banda a banda, utilizando para o efeito fótons com energia de 3,8 eV. Na Figura 12 encontram-se representados os espectros de fotoluminescência observados a baixa temperatura (15 K) das amostras de SnO_2 referidas na Tabela 2.

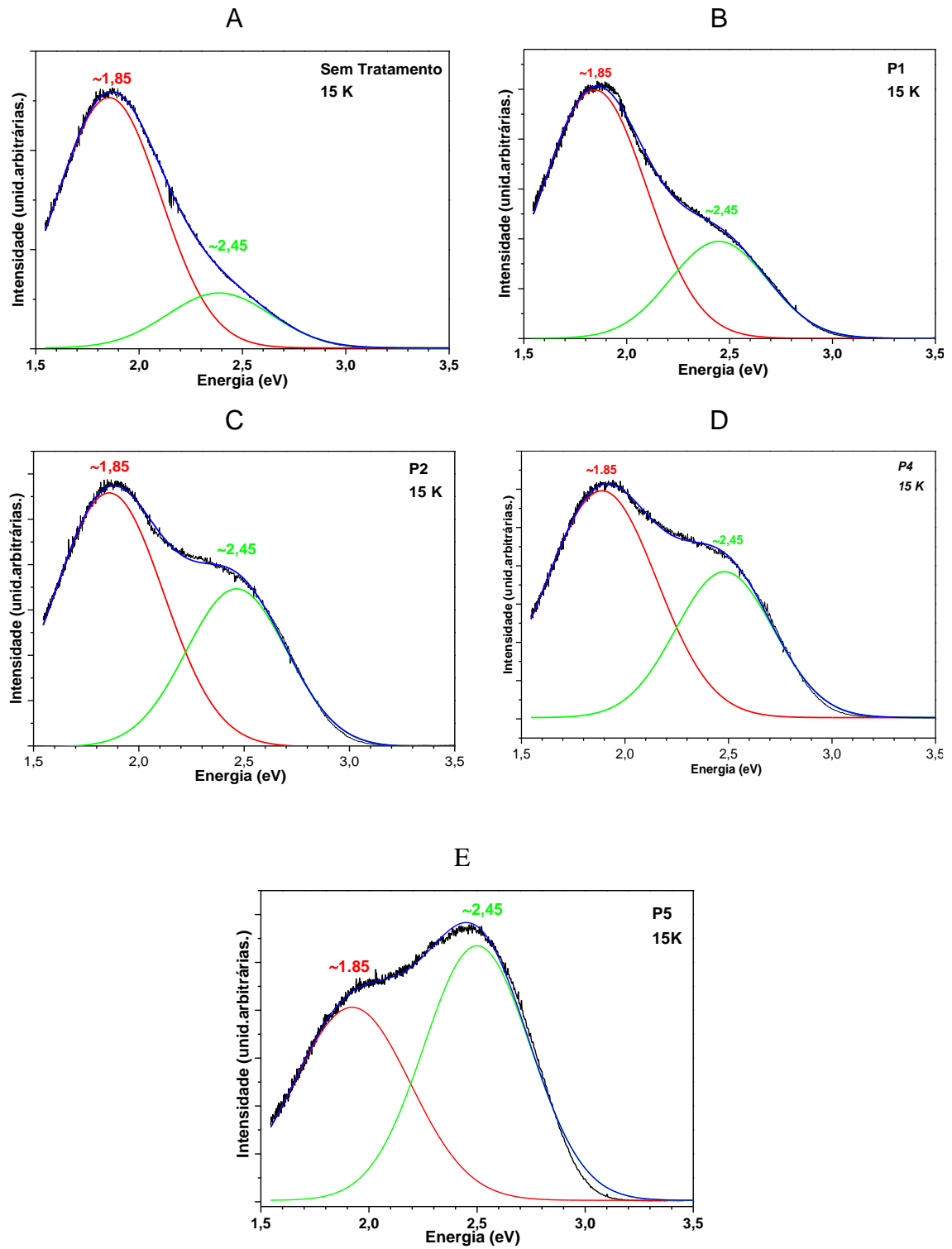


Figura 12 - Espectros PL a 15 K para uma amostra as-grown (A) e para as amostras sujeitas a tratamento térmico a 400 (B), 500 (C), 1000 (D) e 1500 °C (E) correspondentes às amostras P1, P2, P4 e P5 apresentadas na Tabela 2 ($E_{exc} = 3,8$ eV).

Sob as condições de excitação utilizadas e à temperatura de 15 K, a luminescência das amostras é dominada por duas bandas largas não estruturadas varrendo toda a região visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético. A forma espectral da luminescência observada sugere que os centros emissores responsáveis pelas bandas largas não estruturadas possa ser ajustada a duas funções gaussianas, correspondendo a dois centros emissores distintos: um na região do vermelho centrado a $\sim 1,85$ eV (670 nm) e um outro na região do verde $\sim 2,45$ eV (505 nm), com larguras a meia altura de 600 meV e 550 meV, respetivamente. Normalizando os espectros ao máximo de emissão (Figura 13) identifica-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico favorece o aumento da intensidade da emissão na região do verde relativamente à emissão vermelha. Paralelamente, e para as amostras tratadas termicamente a altas temperaturas, observa-se um desvio do máximo de emissão para maiores energias de ambos os centros emissores como se visualiza na Figura 13.

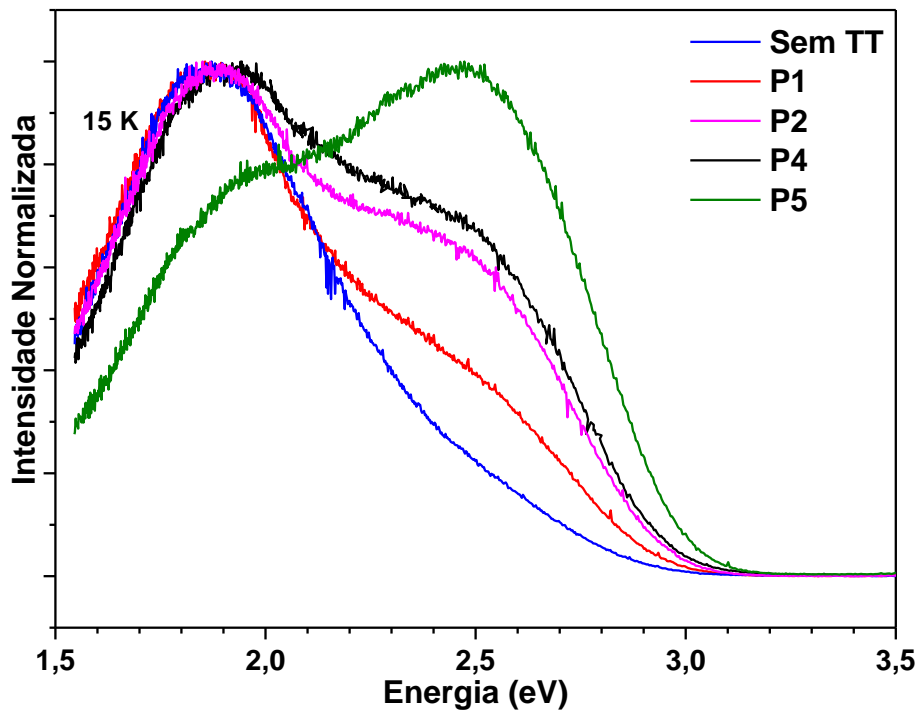


Figura 13 - Espectros PL a 15 K sobrepostos para uma amostra as-grown (azul) e para as amostras com tratamento térmico a 400 (vermelho), 500 (rosa), 1000 (preto) e 1500 °C (verde) ($E_{exc} = 3,8$ eV).

Como discutido no Capítulo 2, a forma e localização espectral dos centros óticos observados nas amostras em estudo estão em concordância com o que tem sido reportado para o SnO_2 [16, 29, 39]. Em particular, as bandas largas não estruturadas têm sido frequentemente associadas à presença de defeitos intrínsecos envolvendo a presença de lacunas de oxigénio, estanho intersticial e diferentes configurações de oxigénios. Os resultados observados experimentalmente indicam que a concentração de defeitos responsável pela emissão verde é particularmente sensível ao aumento da temperatura de tratamento térmico, sendo pois observada com maior intensidade nas amostras que possuem maiores tamanhos de grão e formas mais definidas, como ilustrado na Figura 11. Tal facto sugere, que a emissão seja originada maioritariamente por defeitos no volume do material e não por defeitos de superfície. A energia de formação das lacunas de oxigénio é baixa [43] sendo pois um dos defeitos mais comuns no SnO_2 como referido no Capítulo 2. Como as amostras não foram dopadas intencionalmente, é plausível assumir que a recombinação das bandas largas possa de facto estar associada à presença de defeitos intrínsecos no material.

Com o objetivo de obter informação adicional sobre a localização energética dos defeitos responsáveis pela emissão das bandas largas, foram realizados estudos da dependência da luminescência com a temperatura (entre 15 K e a temperatura ambiente), cujos espectros representativos se ilustram na Figura 14. O andamento com a temperatura apresentado corresponde ao da amostra tratada termicamente a 500 °C e é análogo ao observado para as restantes amostras.

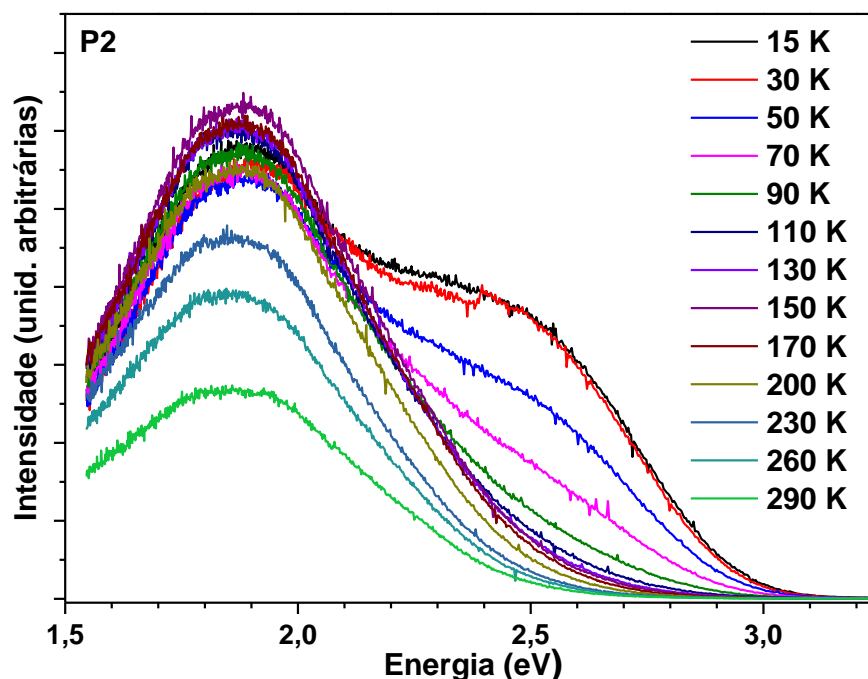


Figura 14 - Espectros de PL para temperaturas entre 15- 290 K para a amostra com tratamento térmico a 500 °C.

Da evolução da fotoluminescência com a temperatura, observa-se um rápido decréscimo da emissão verde com o aumento da temperatura sendo praticamente inexistente para temperaturas superiores a 100 K. Para temperaturas elevadas o espectro de emissão das amostras é composto apenas pela luminescência na região do vermelho.

A análise da evolução da intensidade integrada da luminescência dos dois centros óticos foi realizada com base no ajuste a duas gaussianas para as temperaturas nas quais a emissão verde e vermelha se encontravam presentes e para altas temperaturas considerando o ajuste a uma única gaussiana para a análise da emissão vermelha. A dependência da intensidade integrada da banda verde em função da temperatura encontra-se representada na Figura 15.

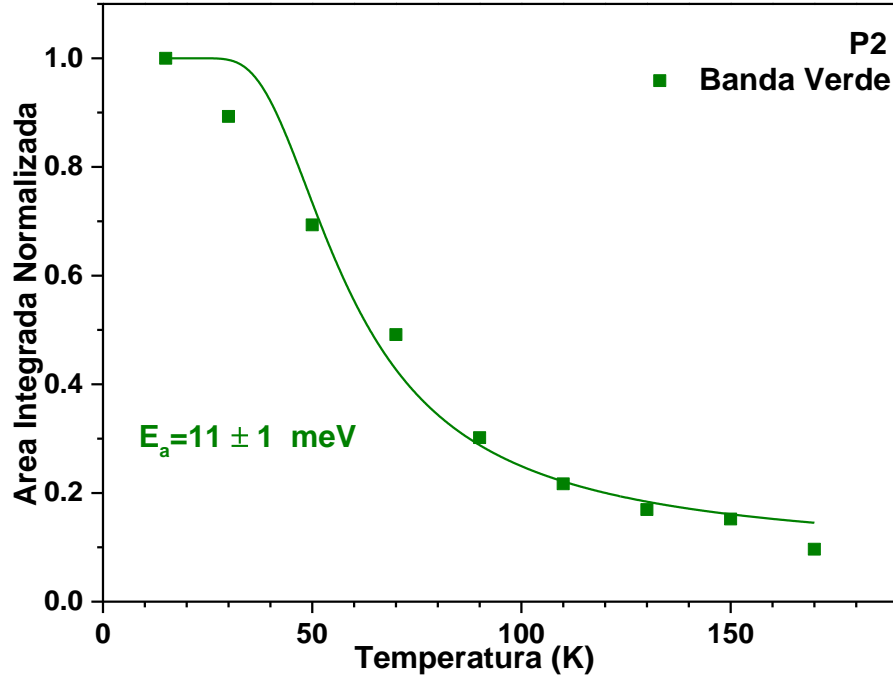


Figura 15 - Gráfico do decaimento da intensidade da emissão do centro verde com a temperatura para a amostra com tratamento térmico a 500 °C.

A maior parte dos centros óticos exibe um comportamento da intensidade com a temperatura que pode ser subdividido em dois regimes: altas temperaturas – onde a intensidade da luminescência decresce rapidamente e baixas temperaturas – onde a intensidade da luminescência se mantém praticamente constante ou aumenta com a temperatura. Sob injeção, a população que governa uma dada transição ótica é expressa por [44]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \frac{n}{\tau_{rad}} - \frac{n}{\tau_{nrad}} \quad (3)$$

com n a população do estado excitado, G a taxa de geração de portadores, $\tau_{rad} = \frac{1}{W_{rad}}$ e $\tau_{nrad} = \frac{1}{W_{nrad}}$ os decaimentos radiativos e não radiativos que correspondem ao recíproco das probabilidades de transição radiativa e não radiativa, respetivamente. A probabilidade de recombinação não radiativa é, normalmente ativada termicamente e, classicamente (modelo de Mott-Seitz), expressa por:

$$W_{nrad} = W_0 e^{-E_a/k_B T} \quad (4)$$

onde E_a corresponde a energia de ativação para os processos não radiativos, W_0 é uma constante, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

A eficiência quântica da luminescência é determinada pela razão entre a probabilidade de transição radiativa e a probabilidade total, sendo então dada por:

$$\eta = \frac{W_{rad}}{W_{rad} + W_{nrad}} = \frac{W_{rad}}{W_{rad} + W_0 e^{-E_a/k_B T}} = \frac{1}{1 + C e^{-E_a/k_B T}} \quad (5)$$

Assumindo que os processos não radiativos são desprezáveis a baixa temperatura a eficiência quântica pode ser determinada como a razão $\eta = I(T)/I_0$, com $I(T)$ a intensidade integrada da emissão a uma dada temperatura T e I_0 é a intensidade a 0 K. Tipicamente, para $T < 10$ K, amostras de elevada qualidade evidenciam $\tau_{rad} \ll \tau_{nrad}$ e, conseqüentemente, a eficiência quântica pode ser considerada unitária. Assim, admitindo que $I_{PL}(15\text{ K}) \approx I_{PL}(0)$ o melhor ajuste para a intensidade integrada da banda verde encontra-se representado pela linha a cheio na Figura 15 para a qual se obtém a extinção térmica da emissão descrita por $E_a(\text{Verde}) = 11 \pm 1\text{ meV}$. A baixa energia de ativação é compatível com o envolvimento de níveis eletrônicos superficiais no hiato energético do material. Em particular, se a energia estimada corresponder à energia de ligação de um excitão ligado a um dador, admitindo válida a regra de Haynes [45] onde a $E_{lig.exc.} = \alpha E_{ion.imp.}$ ($E_{lig.exc.}$ corresponde à energia de ligação do excitão ligado, $E_{ion.imp.}$ à energia de ionização da impureza e α é um parâmetro que varia, normalmente, entre 0,1 e 0,3) determina-se a localização para o dador superficial entre 37 e 110 meV. Estes valores são perfeitamente compatíveis com os valores previstos para a localização dos estados de energia introduzidos pelos diferentes estados de carga da lacuna de oxigénio no óxido de estanho, sugerindo que este defeito intrínseco possa estar na origem da recombinação da banda verde. Se tal for o caso, o aumento da intensidade da banda verde com a

temperatura de tratamento térmico pode ser correlacionado com o aumento da concentração de lacunas de oxigénio. Contudo, as hipóteses colocadas não são sustentadas por dois aspetos: i) por um lado a recombinação de um excitão ligado a um dador superficial deveria dar lugar a uma emissão estreita, com fraco acoplamento vibrónico, nas proximidades do limiar de absorção do material e ii) por outro lado, foi recentemente reportado em filmes finos que a evolução da concentração de lacunas de oxigénio com a temperatura de recozimento (150 e 1000 °C) atinge um máximo para temperaturas de recozimento de 500 °C, diminuindo para temperaturas superiores (tendo o processo sido atribuído à competição entre as espécies de oxigénio desorvidas e efeitos de oxidação que ocorrem durante o tratamento térmico) [46], sendo pois incompatível com o aumento de intensidade observado nas nossas amostras mesmo para temperaturas superiores a 500 °C. Alguns trabalhos mais recentes referem também a introdução de níveis profundos no hiato do SnO₂ devido às lacunas de oxigénio em diferentes configurações [37, 47]. Em particular, a 0,9 eV e 1,4 eV acima da banda de valência para o caso das $V_{\text{Oxigénio (bridge)}}$ e $V_{\text{Oxigénio (in-plane)}}$, respetivamente [37]. De acordo com estes autores, as lacunas de oxigénio com diferentes ângulos de coordenação aos próximos vizinhos de estanho são particularmente sensíveis às temperaturas de tratamento térmico. Para temperaturas superiores a 225 °C favorece-se o aparecimento do primeiro tipo de defeitos enquanto o segundo ocorre para $T > 525$ °C [37]. No caso das amostras em estudo, a largura a meia altura da banda verde sugere que a emissão se deva a um defeito complexo, com forte acoplamento vibracional, tal como acontece noutras matrizes óxidas, sendo provável a participação de defeitos intrínsecos na natureza química do defeito que origina a emissão. Dado que a baixa temperatura o início da emissão ocorre sensivelmente a 3.0 eV (local onde se esperaria a linha de zero fonões), pode ser feita uma estimativa da localização energética do nível eletrónico. Se por exemplo esta correspondesse a uma transição de um eletrão da banda de condução para o nível fundamental do defeito, tal localizaria o nível do defeito a ~ 0,6 eV acima da banda de valência, sendo pois incompatível com os modelos propostos na literatura [37]. Na aproximação assumida, seria ainda de esperar que o máximo de emissão da banda verde se desviasse para menores energias com o aumento da temperatura, como se verifica neste trabalho. Contudo, a transição e-A não justificaria

o decréscimo acentuado da emissão na gama de baixas temperaturas. Uma possível explicação para o modelo da recombinação observada consiste em considerar o efeito de uma transição entre um dador superficial e um aceitador profundo (DAP). Este tipo de recombinação ocorre quando um eletrão é capturado por um dador ionizado recombinando-se com uma lacuna capturada por um aceitador ionizado e ocorre para as seguintes energias [48]:

$$hf = E_{hiato} - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_s R} \quad (6)$$

onde E_D e E_A correspondem às energias de ligação do eletrão e da lacuna dos dador e aceitador, respetivamente, ϵ_s é a constante dielétrica do semiconductor, e a carga do eletrão e R a distância de separação entre os dadores e aceitadores na rede. Este tipo de recombinação permite justificar a baixa energia de ativação observada para a banda verde, nomeadamente se a mesma corresponder à energia de ionização do dador. Se tal for o caso, a recombinação não deveria ser observada para temperaturas superiores a ~ 100 K devido à ionização da impureza, como acontece no estudo aqui apresentado. Admitindo que a recombinação é essencialmente devida a pares distantes ($R \rightarrow \infty$) então o aceitador deveria estar localizado $\sim 0,6$ eV acima da banda de valência. Este modelo justifica ainda o desvio do máximo de emissão para menores energias com o aumento da temperatura e o decréscimo da largura a meia altura da emissão. Embora esta hipótese seja bastante plausível, para justificar o comportamento da emissão são necessários estudos adicionais a baixa temperatura que comprovem o comportamento do modelo aqui proposto. Em particular estudos com a densidade de excitação e espectroscopia resolvida no tempo, constituem duas das metodologias que podem ser utilizadas para estabelecer este modelo. Foram realizadas apenas estudos da densidade de excitação uma vez que durante a execução deste trabalho não foi possível realizar medidas em estado transiente a baixa temperatura.

A dependência da energia de recombinação de uma emissão de pares dador-aceitador com a distância de separação entre dadores e aceitadores na rede possui consequências que são medidas espectralmente, uma vez que a probabilidade de

recombinação radiativa depende da sobreposição das funções de onda do elétron e do buraco, sendo esta maior para pares próximos e menor para pares distantes. Desta forma, o estudo da dependência com a densidade de excitação pode revelar efeitos de saturação na recombinação de pares distantes, sendo possível, nalguns casos, observar desvios no máximo de emissão para maiores energias [49]. Na Figura 16 apresentam-se os resultados da dependência com a densidade de excitação para o centro ótico em estudo centrado a $\sim 2,45$ eV onde após desconvolução a duas Gaussianas, foram identificados ligeiros desvios do máximo de emissão para maiores energias com densidade de excitação crescente. Tal permite colocar como hipótese que esta banda de luminescência possa ser atribuída a uma recombinação DAP. De modo a concretizar esta hipótese, determinou-se a dependência da intensidade integrada da emissão verde em função da densidade de excitação na amostra P5 (amostra com maior intensidade relativa de emissão verde) que se apresenta na Figura 17.

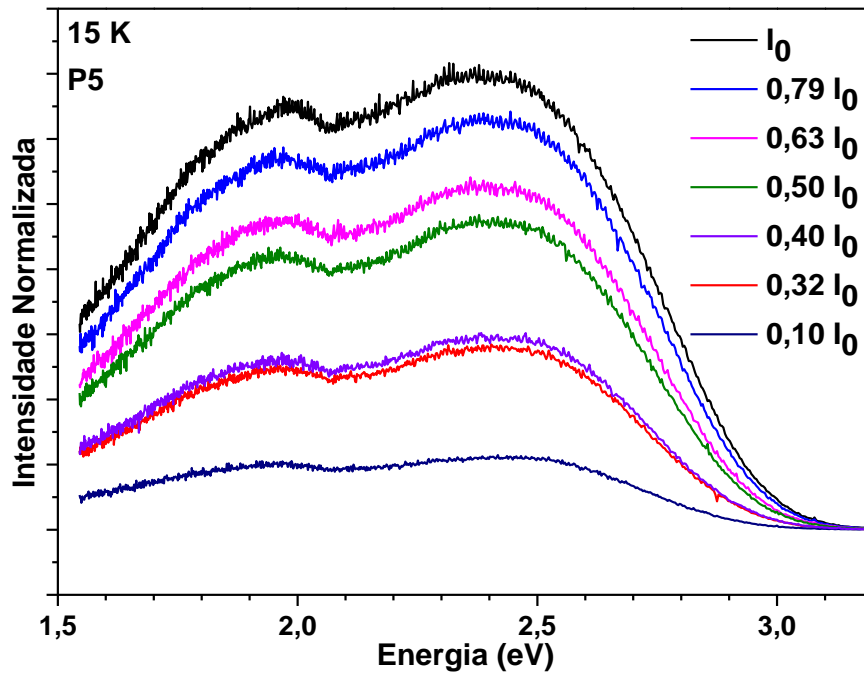


Figura 16 - Espectros PL a 15 K da amostra com tratamento térmico a 1500 °C para diferentes densidades de excitação.

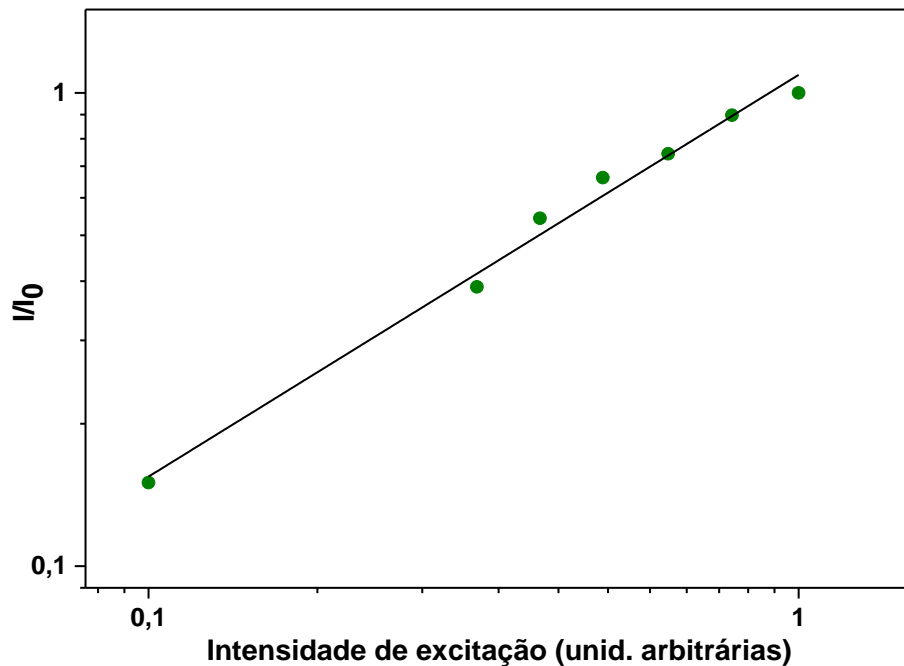


Figura 17 - Gráfico da variação da intensidade da emissão do centro ótico verde em função da intensidade de excitação da amostra com tratamento térmico a 1500 °C.

Através da dependência segundo uma lei de potências $I \sim P^k$, onde I é a intensidade integrada e P a potência do laser, é possível calcular o valor k através do declive do gráfico $\log I - \log P$ que no caso em estudo corresponde a $k = 0,85$. Este valor de k pode variar entre 0 e 2 consoante o modelo de recombinação [50], sendo < 1 para o caso de uma recombinação DAP e ≥ 1 para o caso de uma recombinação excitónica. Desta forma o valor de k determinado confirma que estamos perante uma recombinação que segue o comportamento DAP.

Para além da emissão verde, e como ilustrado nas Figuras 12 a 14, a emissão das amostras é também composta pela banda vermelha cuja intensidade integrada em função da temperatura se ilustra na Figura 18 para o caso da amostra tratada termicamente a 500 °C, representativa do conjunto de amostras estudadas.

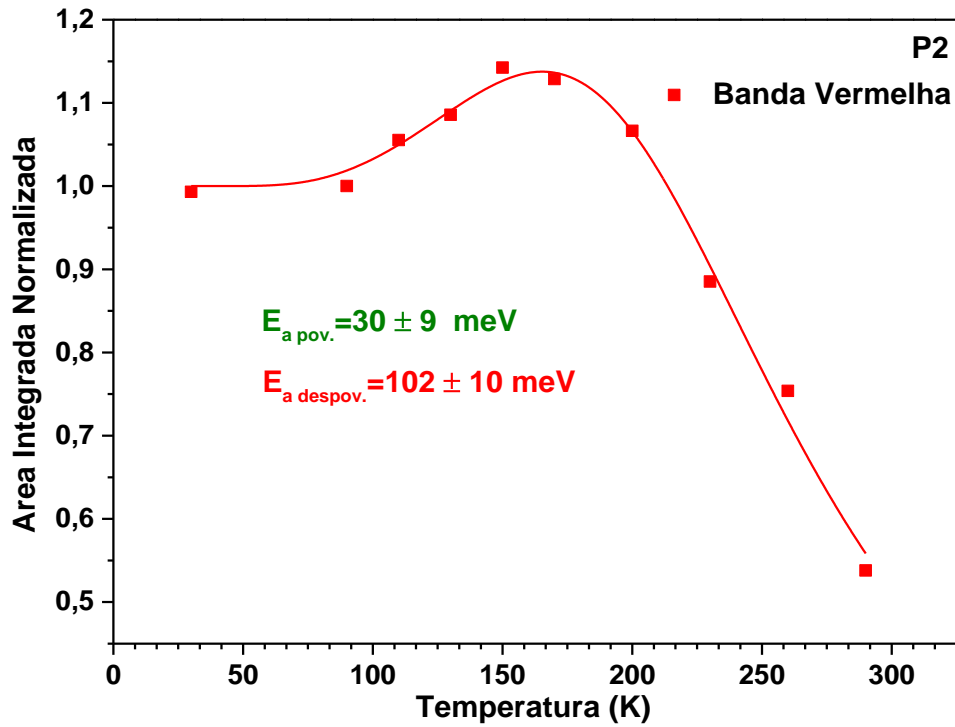


Figura 18 - Gráfico do decaimento da intensidade da emissão do centro vermelho com a temperatura para a amostra com tratamento térmico a 500 °C (P2).

Como se visualiza, a intensidade integrada da emissão vermelha apresenta um comportamento distinto do observado para a emissão verde. Em particular, na mesma gama de temperaturas em que a intensidade da banda verde decresce ocorre um aumento da intensidade da emissão vermelha, sugerindo uma eventual correlação entre estas duas bandas de emissão. O aumento de intensidade com a temperatura de um dado centro ótico pode ser justificado através de um povoamento térmico, descrito por [51]:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1 + C_1 e^{-E_{a\text{ pov.}}/k_B(T-15)}}{1 + C_2 e^{-E_{a\text{ despov.}}/k_B(T-15)}} \quad (7)$$

com $E_{a\text{ despov.}}$ a energia de extinção térmica da emissão e $E_{a\text{ pov.}}$ a energia de ativação para os processos de povoamento térmico. Utilizando a equação 7 para o ajuste da intensidade da banda vermelha obteve-se o melhor ajuste com $E_{a\text{ despov.}} = 102 \pm 10 \text{ meV}$ e $E_{a\text{ pov.}} = 30 \pm 10 \text{ meV}$. Dentro dos limites de erro, os valores obtidos para a energia de ativação associada à extinção térmica da emissão estão

em concordância com os previamente observados em amostras crescidas por outras técnicas de síntese [39]. Embora a natureza química do defeito que origina esta emissão vermelha continue a ser debatida pela comunidade científica, o comportamento da luminescência é compatível com um modelo de recombinação de um excitão ligado a defeitos complexos, eventualmente de natureza intrínseca [39]. Contrariamente ao observado em trabalhos anteriores, nas amostras em estudo foi possível identificar na região de baixas temperaturas um comportamento distinto da dependência da intensidade da emissão do mesmo centro ótico. Como o povoamento térmico ocorre na mesma gama de temperaturas para as quais se observa o decréscimo da intensidade da banda verde é plausível assumir que os efeitos possam estar correlacionados. A energia de ativação para os processos de povoamento que melhor se ajusta ao andamento da dependência da intensidade integrada com a temperatura é cerca de 30 meV. Este valor de energia tem sido referido na literatura [34, 35] como a energia de ligação do excitão livre em amostras de SnO_2 . Se tal for o caso, um possível mecanismo que justifica o aumento da intensidade da banda vermelha pode ser discutido na base da diminuição da intensidade da banda verde, admitindo a mesma como uma recombinação de pares DAP. A ionização da impureza que dá lugar ao nível do dador superficial no SnO_2 liberta eletrões para a banda de condução, permitindo o aumento da concentração de excitões livres na amostra, posteriormente capturados pelo defeito que emite na região vermelha. Esta captura e recombinação promove o aumento da intensidade do centro ótico até uma dada temperatura limitada pelo decréscimo do aumento de povoação dos excitões livres quer pelos mecanismos intrínsecos de desexcitação não radiativa do próprio centro.

À temperatura ambiente apenas se observa a presença da banda vermelha. De modo a inferir quanto aos processos de povoamento preferencial deste centro ótico a esta temperatura foram realizados espectros de excitação da luminescência (PLE). Fixando o comprimento de onda de emissão, esta técnica experimental permite inferir quanto à localização energética dos estados eletrónicos responsáveis pela emissão. Na Figura 19 encontram-se representados os espectros de PLE à temperatura ambiente monitorados à

energia de $\sim 2,0$ eV para a amostra sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 1000°C .

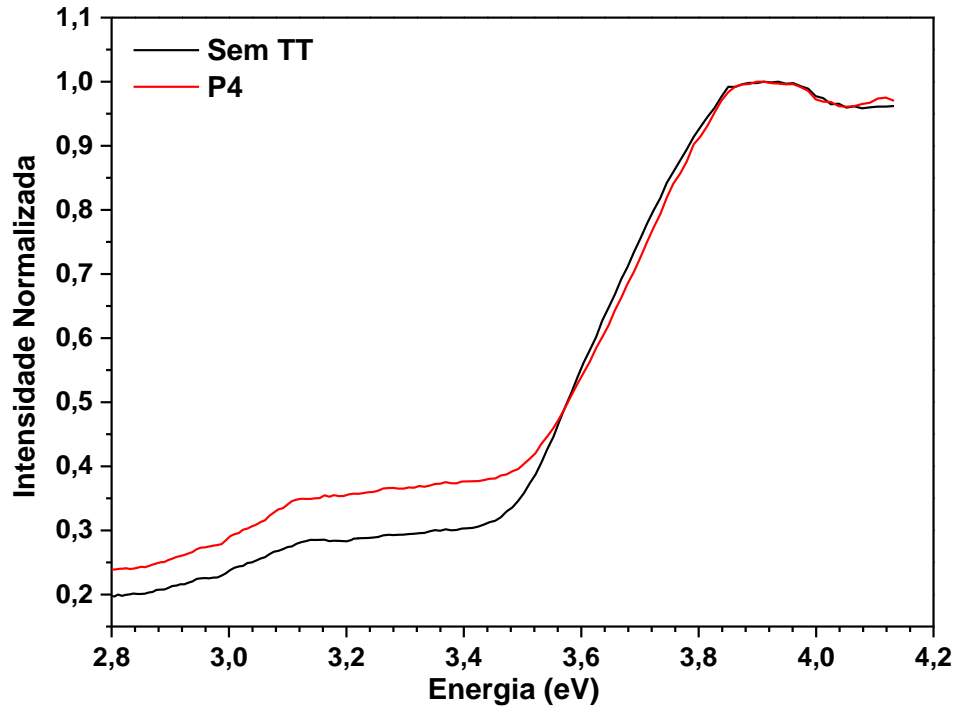


Figura 19 - Espectros de PLE para a amostra as-grown (preto) e para a amostra com tratamento térmico a 1000°C (P4).

A Figura 19 revela que a emissão pode ser excitada abaixo do hiato energético ($E_g \sim 3,6$ eV como reportado na literatura [2]) embora seja preferencialmente excitada acima do mesmo. A Figura 19 revela ainda que para energias superiores a $\sim 3,5$ eV ocorre um aumento acentuado da absorção com um máximo sensivelmente localizado a $\sim 3,9$ eV. Este desvio de cerca de 300 meV da energia de hiato reflete que as amostras estão fortemente dopadas tipo-n em concordância com o esperado para o desvio de Burstein–Möss [21, 28, 32, 33].

4.1.2 – Tratamento térmico com laser de CO_2

Para além do tratamento térmico realizado em forno convencional os pós extrudidos foram aquecidos localmente através de um processamento a laser com um laser

de CO₂ a 50 W durante 15 minutos. A morfologia resultante deste processo está ilustrada na Figura 20 e revela a formação de cristais bem facetados, com um hábito prismático e de maiores dimensões, no ponto de incidência do laser, como se pode localizar na figura 20. Estas características dos cristais resultam de um aquecimento muito localizado induzido pela radiação laser fortemente localizada.

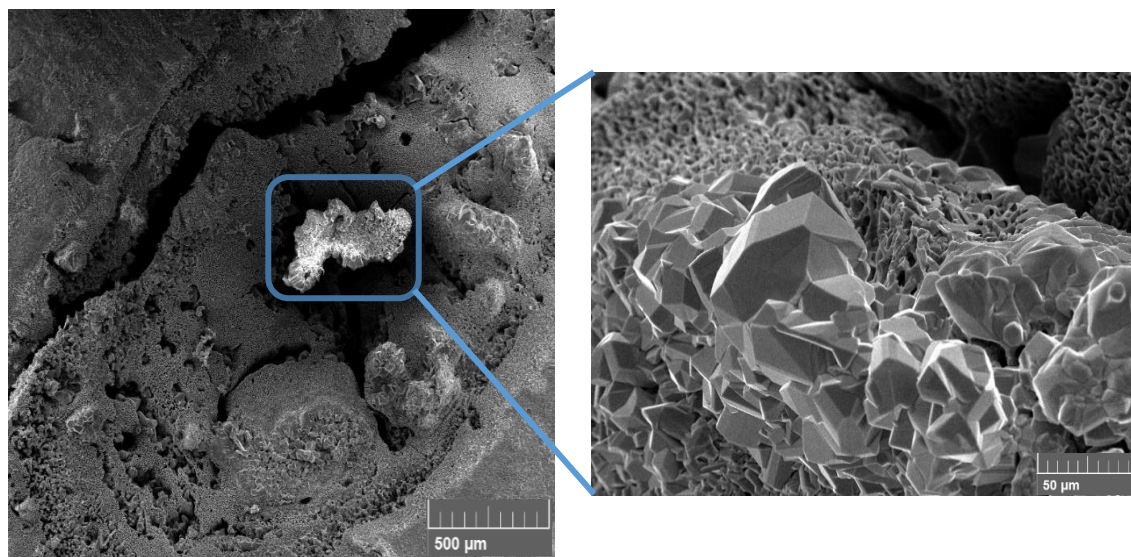


Figura 20 - Imagem SEM da amostra de pó comercial extrudido após tratamento térmico com um laser de CO₂ (50 W).

Como se ilustra na Figura 21, os espectros de Raman são análogos aos observados na Figura 10, sugerindo que o material tratado termicamente a laser é SnO₂ monofásico e com a estrutura tetragonal tipo rutilo. A luminescência global destas amostras exibe um comportamento análogo às amostras tratadas termicamente em forno convencional. Como se visualiza da Figura 22, a comparação dos espectros a baixa temperatura entre as amostras sem tratamento térmico e após o tratamento por laser permite verificar um aumento da intensidade relativa da banda verde quando a amostra é tratada termicamente. Na Figura 22 apresenta-se ainda um gráfico da relação de intensidades entre as duas bandas em função da temperatura de tratamento térmico em forno convencional. Nesse gráfico encontra-se também a relação de intensidades entre as duas bandas observada na amostra processada a laser. Admitindo que a razão de intensidades pode servir como um sensor de temperatura, a amostra tratada localmente com laser

durante 15 minutos exibe centros óticos análogos aos observados para as amostras recozidas entre 400 e 500 °C durante 2 horas em forno convencional. Face a estes resultados, estima-se que a temperatura média da amostra esteja neste intervalo.

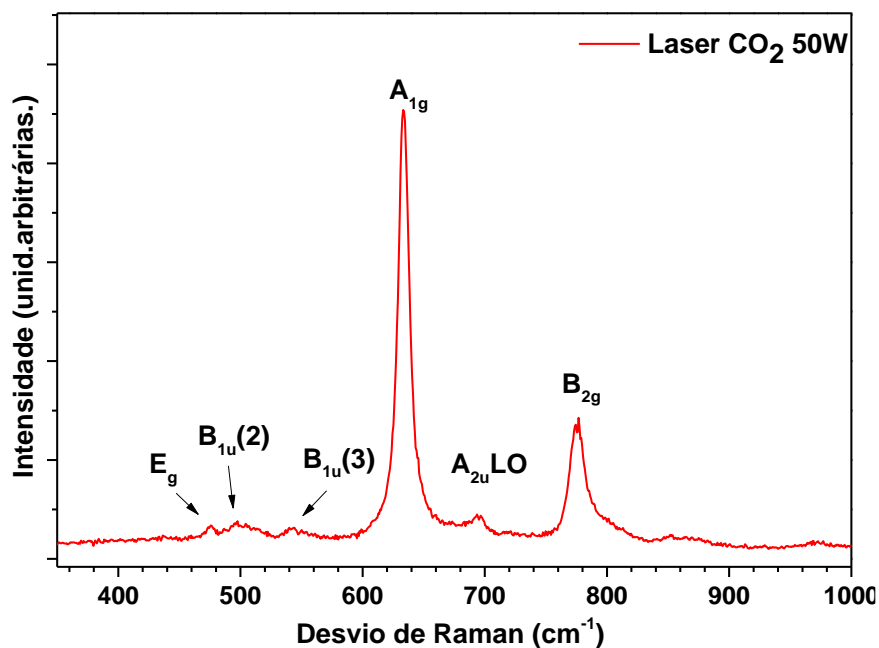


Figura 21 - Espectro de Raman da amostra com tratamento térmico a laser CO₂ 50W. O espectro foi realizado à temperatura ambiente sob excitação com fótons de 442 nm.

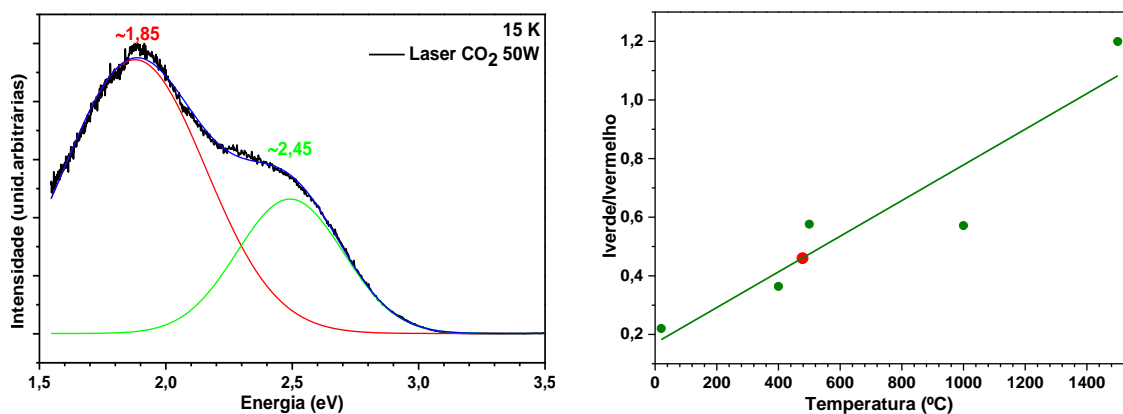


Figura 22 - PL A 15 K da amostra com tratamento térmico a laser CO₂ 50W (esquerda), na figura á direita está representado o gráfico e linearização da razão das intensidades entre a banda verde e vermelha em função do tratamento térmico convencional entre 400 e 1500 °C (pontos e linha verde) e ainda a razão de intensidades da amostra com tratamento térmico a laser CO₂ 50W (ponto vermelho).

4.2 - Amostras crescidas por LAFD

Para além das amostras referidas anteriormente foram também sintetizadas amostras recorrendo ao método de crescimento de deposição por fluxo assistida por laser (do inglês, *Laser Assisted Flow Deposition* - LAFD) cuja metodologia foi descrita no Capítulo 3. Conforme apresentado na Tabela 3, foram estudadas três amostras: A1 - amostra crescida por LAFD (*as-grown*); A2 - amostra crescida por LAFD e sujeita a um tratamento térmico superficial com laser e A3 - amostra crescida por LAFD e posteriormente sujeita a um tratamento térmico em forno convencional.

Tabela 3 - Listagem das amostras produzidas por LAFD.

AMOSTRA/ T.TERMICO	LASER	FORNO
A1	---	---
A2	40 W (0,005 mm/s)	---
A3	---	1000 °C (2h)

Após o processo de tratamento térmico das amostras referidas na tabela anterior estas foram caracterizadas morfológica e ótica recorrendo às mesmas técnicas experimentais utilizadas no âmbito da análise das amostras de pó extrudido.

Na Figura 23 encontra-se ilustrado o difratograma de raios-X para as amostras apresentadas na Tabela 3.

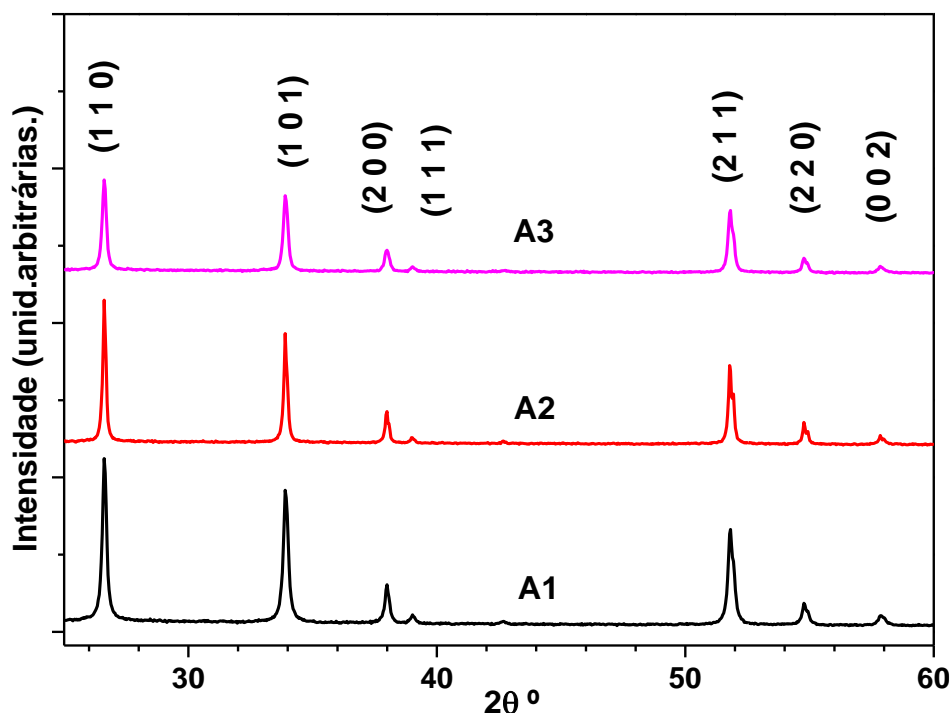


Figura 23 - Difratoograma das amostras apresentadas na Tabela 3: as-grown (A1), com tratamento térmico a laser (A2) e com tratamento térmico em forno convencional (A3).

Comparando os resultados obtidos com o difratograma apresentado na Figura 9 referente às amostras de pó extrudido é possível observar o mesmo padrão de difração, indicando a presença da mesma fase, o SnO_2 , com simetria tetragonal tipo rutilo $P4_2/mnm$. Os parâmetros de rede foram calculados seguindo o procedimento referido anteriormente tendo sido obtidos os valores $a = b = 4,738 \text{ \AA}$ e $c = 3,187 \text{ \AA}$. Não foram detetados máximos de difração correspondentes a fases diferentes para qualquer uma das amostras, o que permite concluir que as amostras referidas na Tabela 3 são também monofásicas.

De igual modo, os espectros de Raman apresentados na Figura 24 são análogos aos apresentados anteriormente corroborando a natureza monofásica tetragonal tipo rutilo das amostras crescidas por LAFD e tratadas termicamente.

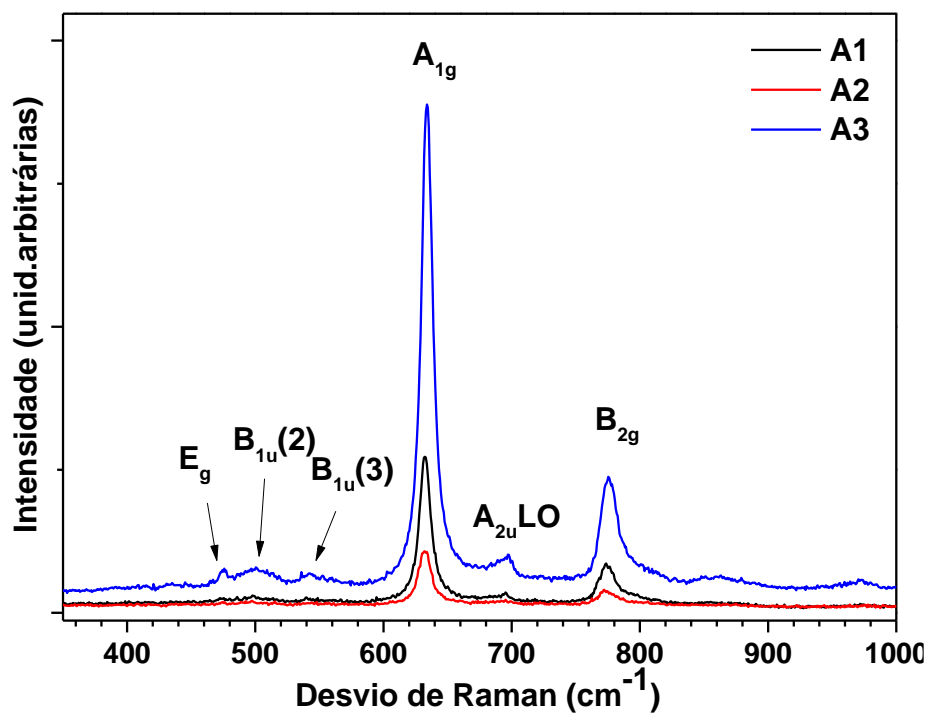


Figura 24 – Espetros de Raman para as amostras apresentadas na tabela 3: as-grown (A1), com tratamento térmico a laser (A2) e com tratamento térmico em forno convencional (A3). Os espetros foram realizados à temperatura ambiente sob excitação com fótons de 442 nm.

A morfologia das amostras foi analisada através de microscopia eletrónica de varrimento cujos resultados se encontram representados nas Figuras 25, 26 e 27.

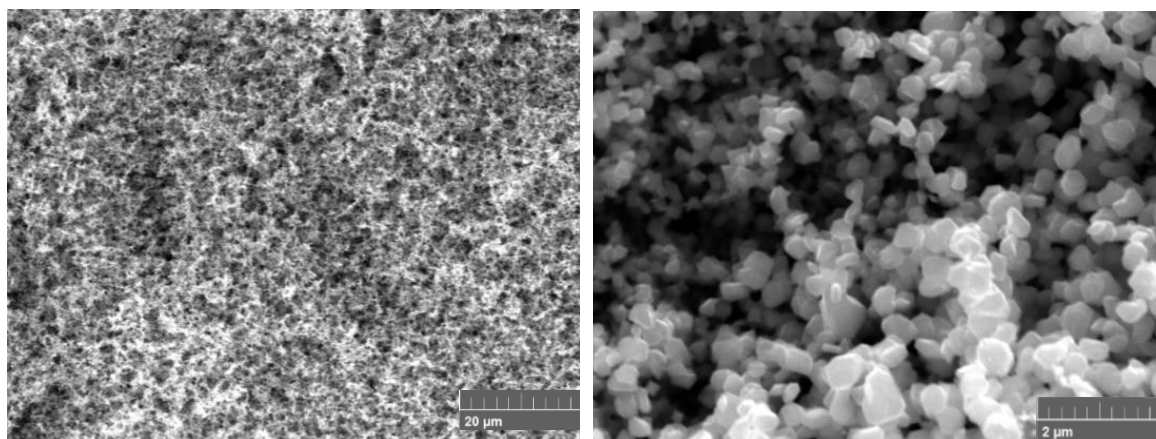


Figura 25 - Imagens SEM da amostra as-grown (A1).

As imagens de SEM obtidas na amostra *as-grown* permitem observar que estamos perante uma amostra policristalina cujos grãos apresentam uma forma poliédrica com um tamanho médio de aproximadamente 150 nm.

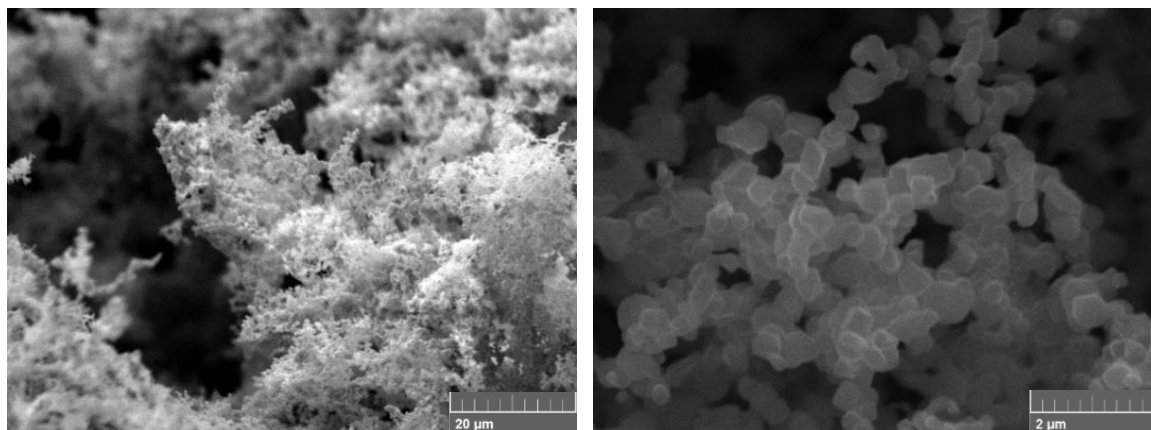


Figura 26 - Imagens SEM da amostra com tratamento térmico a laser CO₂ 40W (A2).

A amostra sujeita a tratamento térmico superficial com laser sofreu ligeiras alterações na morfologia evidenciadas na Figura 26, caracterizada por um pequeno aumento no tamanho médio de grão para cerca de 200 nm e um ligeira aumento do grau de coalescência dos grãos.

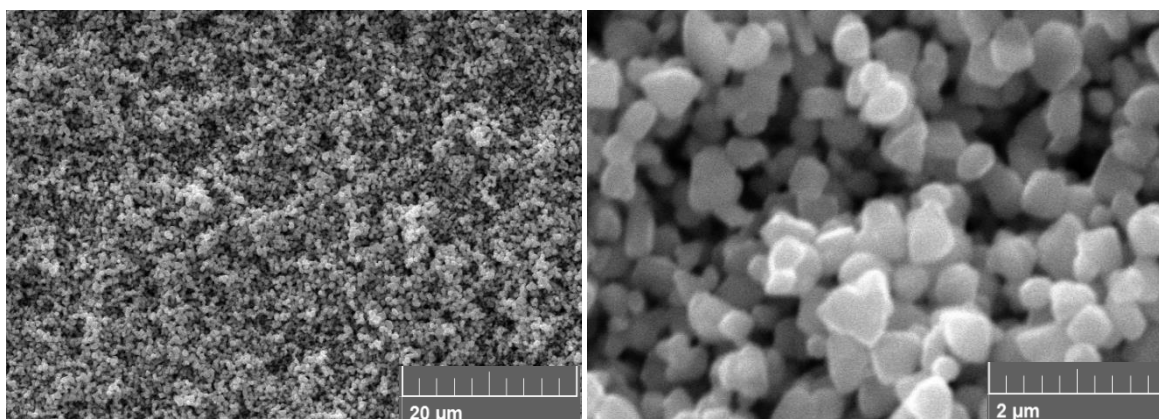


Figura 27 - Imagens SEM da amostra com tratamento térmico em forno convencional a 1000 °C (A3).

Ao contrário da amostra sujeita a um tratamento superficial a laser, o tratamento térmico em forno convencional a 1000 °C favorece um aumento acentuado no tamanho

médio de grão para cerca de 400 nm (Figura 27) acompanhado por uma maior coalescência. Os resultados observados são análogos aos ilustrados na Figura 11 para o caso da amostra de pó extrudido sujeita ao mesmo tipo de tratamento térmico.

Os resultados da luminescência e excitação de luminescência para as amostras A1 a A3 estão ilustrados nas Figuras 29 a 31. As amostras *as-grown* processadas por LAFD exibem também bandas de emissão no vermelho e verde embora o máximo da emissão vermelha se encontre ligeiramente desviado para maiores energias. Para a amostra tratada termicamente em forno convencional a 1000 °C os resultados são análogos aos observados para a amostra de pó extrudido sujeita ao mesmo recozimento. No caso da amostra sujeita a tratamento térmico com laser de CO₂ a 40 W ocorrem alterações significativas no espectro de emissão sendo que a banda vermelha se assemelha à das amostras de pó comercial extrudido e a banda verde sofre uma extinção quase completa. A extinção da banda verde após o tratamento térmico local dos cristais de SnO₂ com o laser de CO₂ conduz a uma alteração na distribuição da concentração dos defeitos opticamente ativos nas amostras em análise. Tal facto sugere que o tratamento térmico local com o laser de CO₂, realizado durante um pequeno intervalo de tempo, permita um efetivo controlo da distribuição de defeitos através da presença de estados metaestáveis nas amostras em estudo. Como referido anteriormente, admitindo que a banda verde se deve a defeitos complexos (cuja concentração aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico para recozimentos de 2h no caso dos pós extrudidos) o tratamento térmico local durante 15 minutos com o laser de CO₂ pode condicionar os processos de difusão dos constituintes do defeito complexo (ou mesmo reduzir a concentração dos defeitos pontuais constituintes na formação do defeito através do aprisionamento dos mesmos em defeitos extensos e/ou fronteiras de grão) inibindo a formação do defeito opticamente ativo que dá lugar à banda verde. Este tipo de aprisionamento de defeitos é comum em semicondutores, sendo no entanto necessárias mais medidas adicionais e de forma sistemática para concluir quanto à hipótese formulada.

Os espectros de excitação da luminescência das amostras crescidas por LAFD e tratadas termicamente estão apresentados na Figura 31. Comparativamente aos casos das

amostras de pó comercial extrudido, os espectros de PLE monitorados na região do vermelho refletem que a emissão é preferencialmente excitada por uma banda de excitação localizada abaixo do hiato energético do SnO_2 . A intensidade relativa da mesma decresce com o tratamento térmico a laser e quando se compara a mesma com as amostras de pó comercial extrudido, acompanhando o aumento do tamanho de grão de acordo com a morfologia apresentada para as várias amostras. Nesse sentido, os resultados experimentais parecem sugerir que a componente de maiores energias da banda vermelha, preferencialmente excitada com fótons de ~ 3.4 eV possa estar relacionada com a presença de estados de superfície presentes nas amostras de maior razão área/volume. Faz-se notar que o desaparecimento da banda verde nas amostras tratadas termicamente com laser a 40 W faz-se acompanhar de alterações no limiar de absorção do material como ilustrado na Figura 31. Enquanto nas amostras de pó extrudido a energia de hiato das amostras localizada a $\sim 3,9$ eV refletia um elevado nível de dopagem correlacionado com os 300 meV de desvio de Burstein-Moss o hiato da amostra tratada termicamente ocorre a $\sim 3,7$ - $3,8$ eV refletindo uma menor concentração de dadores superficiais na amostra, em concordância com o aprisionamento de defeitos induzido pelo tratamento a laser, correlacionado também com a extinção da emissão verde.

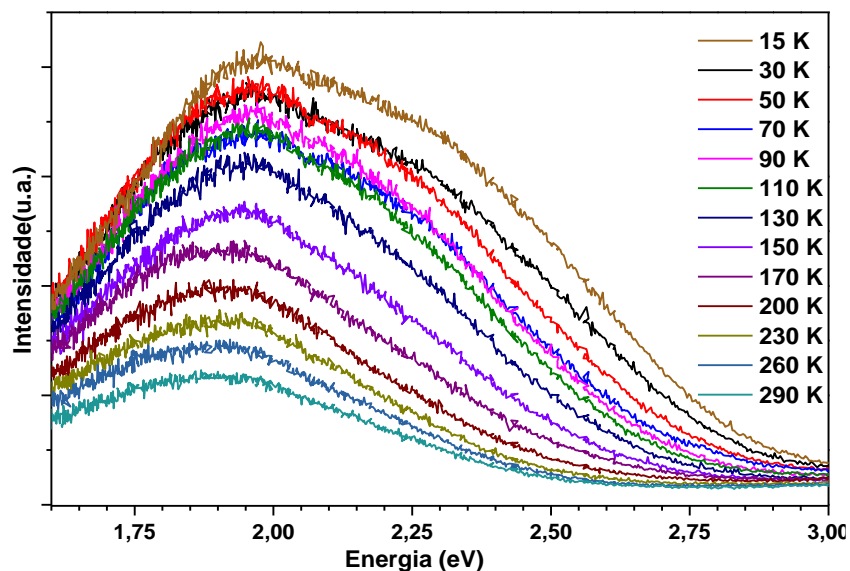


Figura 28 - Espectros PL para diferentes temperaturas para a amostra as-grown (A1).

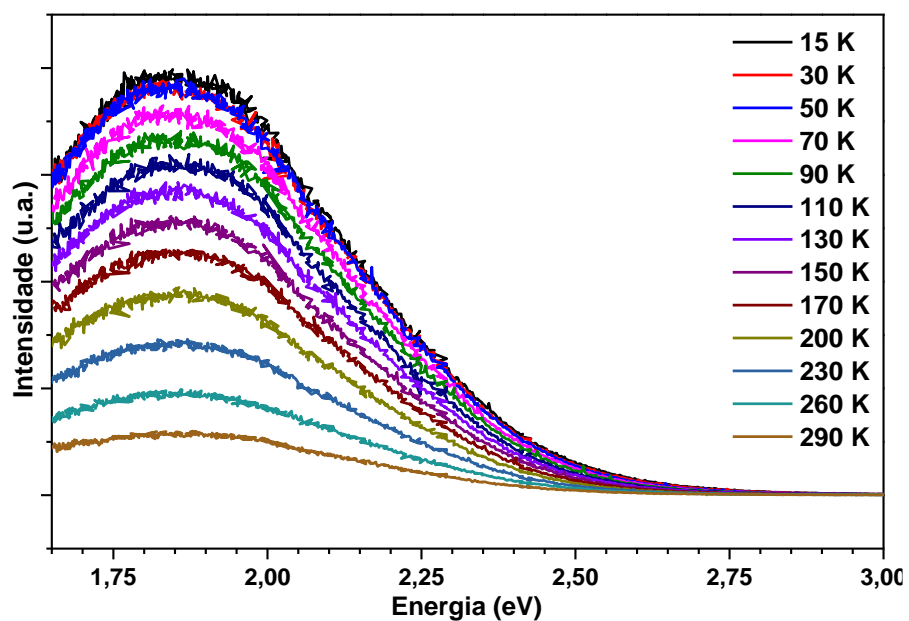


Figura 29 - Espectros PL para diferentes temperaturas da amostra com tratamento térmico a laser (A2).

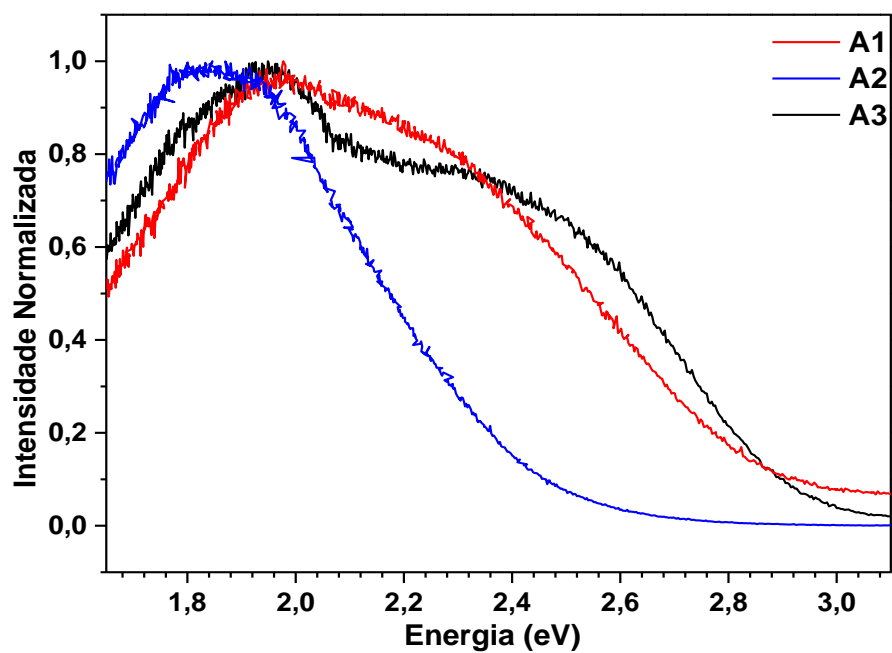


Figura 30 - Espectros PL a 15K para as amostras apresentadas na Tabela 3: as-grown (A1), com tratamento térmico a laser (A2) e com tratamento térmico em forno convencional (A3)

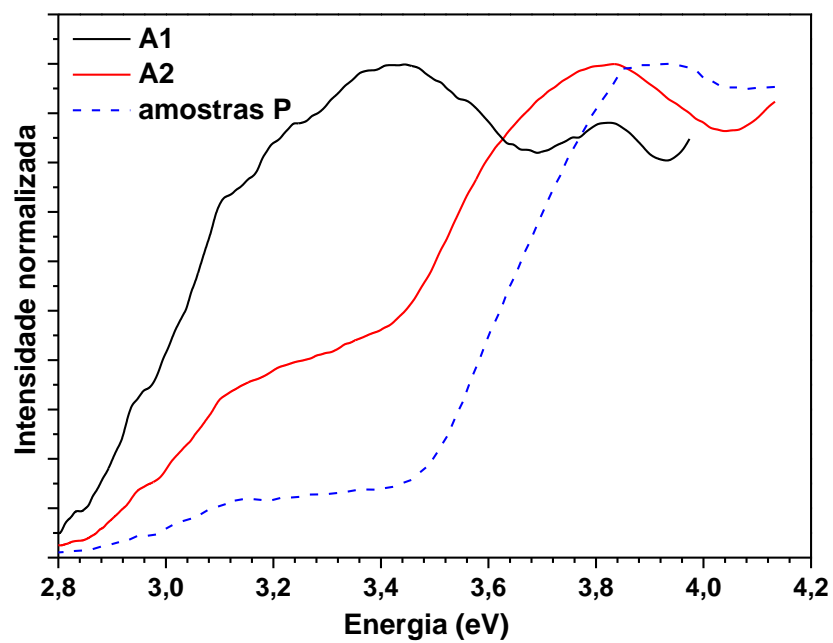


Figura 31 - Espectros de PLE para as amostras apresentadas na Tabela 3.

Capítulo 5 - Conclusões e trabalho futuro

Neste trabalho utilizaram-se dois tipos de amostra de SnO_2 , pó comercial extrudido e síntese pela técnica de deposição de fluxo assistida por laser (LAFD) de forma a obter cristais submicrométricos de SnO_2 . Ambos os tipos de amostras foram submetidos a tratamentos térmicos em forno convencional e com laser de CO_2 de modo a aferir a influência dos mesmos nas propriedades morfológicas, estruturais e óticas das amostras.

Os resultados experimentais utilizando as técnicas de espectroscopia de Raman e difração de raios-X evidenciaram que todas as amostras em estudo de SnO_2 eram monofásicas, cristalizando na estrutura tetragonal tipo rutilo.

A morfologia das amostras avaliada por microscopia eletrônica de varrimento evidenciou as dimensões submicrométricas dos cristais produzidos por ambas as técnicas. No caso das amostras de pó extrudido, o aumento da temperatura de tratamento térmico em forno convencional favorece o aumento no tamanho de grão de cerca de 100 nm para 400 nm entre a amostra *as-grown* e a amostra tratada termicamente a 1000 °C, respetivamente. Para a amostra com tratamento térmico a 1500 °C observa-se um aumento drástico no tamanho de grão para cerca de 10 μm . O aumento da temperatura favorece também a coalescência dos grãos. A morfologia resultante do tratamento térmico por laser CO_2 a 50W revela a formação de cristais bem facetados de maiores dimensões.

No caso das amostras sintetizadas por LAFD, a microscopia eletrônica de varrimento evidenciou a formação amostras policristalinas com grãos com uma forma poliédrica bem definida. A amostra *as-grown* possui um tamanho médio dos cristais de aproximadamente 150 nm que aumenta ligeiramente para cerca de 200 nm após tratamento térmico a laser de CO_2 40W, enquanto nas amostras com tratamento térmico convencional a 1000 °C ocorre um grande aumento do tamanho de grão para os 400 nm. Também neste caso o aumento de tamanho de grão é acompanhado pela coalescência dos mesmos.

Quando excitadas com fótons de energia superior ao hiato energético, ambos os tipos de amostras evidenciam bandas de luminescência na região verde (~ 2,45 eV) e vermelha (~ 1,85 eV) do espectro eletromagnético, cujos modelos de recombinação foram

estabelecidos: recombinação de pares dador-aceitador para a banda verde e recombinação excitónica para a banda vermelha (este último por comparação com o reportado na literatura). A intensidade banda verde decresce rapidamente com o aumento da temperatura, e a energia de ativação para os processos não radiativos que competem com os radiativos foi estimada como $E_a(\text{Verde}) = 11 \pm 1 \text{ meV}$ compatível com a presença de estados de defeitos superficiais no semiconductor. Foi discutida a natureza dos defeitos envolvidos no processo de recombinação da emissão verde, sendo plausível considerar o envolvimento de defeitos complexos que incluam as lacunas de oxigénio. Identificou-se ainda que a intensidade da banda verde é fortemente dependente da temperatura de tratamento térmico, e, no caso das amostras submetidas a recozimento em forno convencional observou-se um aumento da intensidade relativa da emissão verde com o aumento da temperatura de recozimento, acompanhando assim o aumento do tamanho de grão das amostras. Tal corrobora a tese de que o defeito responsável pela emissão não deve ser associado a defeitos de superfície. Contrariamente ao caso observado nas amostras de pó extrudido tratadas termicamente, para as amostras produzidas por LAFD o tratamento térmico com laser de CO₂ durante um curto intervalo de tempo, conduziu à extinção da banda verde. Este resultado permitiu colocar como hipótese que o mecanismo de tratamento térmico utilizado nos cristais submicrométricos tenha resultado na inibição dos processos de migração de defeitos que permitem a ativação ótica do centro responsável pela emissão verde, diminuindo assim a concentração dos mesmos. Embora esta hipótese tenha que ser testada em trabalhos futuros, os espectros de excitação da luminescência corroboram este pressuposto. De facto, enquanto nas amostras de pó extrudido e tratadas termicamente o máximo de PLE (monitorado na emissão vermelha) ocorre a $\sim 3,9 \text{ eV}$ correspondendo a um desvio de 300 meV da energia de hiato para maiores energias (Burstein–Möss) em concordância com amostras fortemente dopadas tipo-n, é evidente que no caso da amostra crescida por LAFD submetida a tratamento térmico a laser, um desvio do máximo de PLE de apenas cerca de 100-200 meV refletindo uma menor concentração de dadores. Tal situação pode justificar a ausência da banda verde nestas amostras. Situação análoga é observada nas amostras de pó extrudido (sem tratamento térmico). Nestas, onde a intensidade da banda verde é também reduzida,

refira-se ainda a presença de uma banda de excitação a menores energias a $\sim 3,4$ eV, revelando que a banda vermelha é também excitada com energias abaixo do hiato energético. A banda a 3,4 eV é também sensível aos efeitos de tratamento térmico, reduzindo de intensidade com o aumento do tamanho de grão.

Por último, refira-se ainda que o estudo da evolução da intensidade da banda vermelha (de natureza excitónica em concordância com a literatura) permitiu inferir que a mesma é termicamente povoada na região de temperaturas onde decresce a intensidade da banda verde. Tal facto sugere que os processos de povoamento/extinção térmica dos dois centros óticos possam estar correlacionados. As energias estimadas para o povoamento e desexcitação da banda vermelha foram: $E_{a\text{ pov.}} = 30 \pm 10 \text{ meV}$ e $E_{a\text{ despov.}} = 102 \pm 10 \text{ meV}$. Como a energia de povoamento da emissão vermelha é distinta da de desexcitação da emissão verde, admite-se que o povoamento não é direto entre o defeito que emite no verde e o que emite no vermelho. Os 30 meV de energia observados no povoamento são compatíveis com a energia de ligação do excitão livre. Consequentemente, um possível modelo do povoamento do centro vermelho pode ser visto como um processo de dois passos: i) ocorrência de ionização dos elementos do par DAP da emissão verde conduzindo à formação de excitões livres e ii) estes excitões livres são posteriormente capturados pelo centro que origina a emissão vermelha. Esta captura e recombinação promove o aumento da intensidade do centro ótico até uma dada temperatura, limitada pelo decréscimo do aumento de povoação dos excitões livres quer pelos mecanismos intrínsecos de desexcitação não radiativa do próprio centro.

Futuramente será necessária a realização de medidas de tempo de vida a baixa temperatura de forma a confirmar o modelo de recombinação proposto para a centro ótico verde e a realização de tratamentos térmicos com laser de CO₂ para diferentes potências, velocidade de varrimento e tratamentos térmicos com diferentes tempos de recozimento nas amostras processadas por LAFD de modo a aprofundar os efeitos da inibição da formação do defeito que origina a banda verde.

Referências

- [1] E. A. De Morais, L. V. A. Scalvi, A. A. Cavaleiro, A. Tabata, and J. B. B. Oliveira, "Rare earth centers properties and electron trapping in SnO₂ thin films produced by sol-gel route," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 42–44, pp. 4840–4845, 2008.
- [2] A. J. Kenyon, *Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics*, vol. 26. 2002.
- [3] Q. Kuang, C. Lao, L. W. Zhong, Z. Xie, and L. Zheng, "High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO₂ nanowire," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 6070–6071, 2007.
- [4] B. Orel, U. L. Stangar, and F. Svegli, "Electrochemical and structural properties of SnO₂ and Sb:SnO₂ transparent electrodes with mixed electronically conductive and ion-storage characteristics," *Proc. SPIE*, vol. 2255, pp. 249–260, 1994.
- [5] A. Aoki and H. Sasakura, "Tin Oxide Thin Film Transistors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 5, p. 582, 1970.
- [6] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Pan, and Z. L. Wang, "Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 2002, pp. 1869–1871, 2002.
- [7] S. Ferrere, A. Zaban, and B. A. Gregg, "Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 97, pp. 4490–4493, 1997.
- [8] S. Mathur, S. Barth, H. Shen, J.-C. Pyun, and U. Werner, "Size-dependent photoconductance in SnO₂ nanowires," *Small*, vol. 1, no. 7, pp. 713–717, 2005.
- [9] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 5, pp. 353–389, 2003.
- [10] S. Das and V. Jayaraman, "SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 66, pp. 112–255, 2014.
- [11] F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lü, Y. X. Qi, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, "Preparation and luminescence characteristics of nanocrystalline SnO₂ particles doped with Dy³⁺," *J. Cryst. Growth*, vol. 255, pp. 357–360, 2003.
- [12] J. del-Castillo, A. C. Yanes, J. J. Velázquez, J. Méndez-Ramos, and V. D. Rodríguez, "Luminescent properties of Eu³⁺-Tb³⁺-doped SiO₂-SnO₂-based nano-glass-ceramics prepared by sol-gel method," *J. Alloys Compd.*, vol. 473, pp. 571–575, 2009.
- [13] S. Lettieri, M. Causà, A. Setaro, F. Trani, V. Barone, D. Ninno, and P. Maddalena, "Direct role of surface oxygen vacancies in visible light emission of tin dioxide nanowires," *J. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 24, 2008.
- [14] S.-S. Chang, S. O. Yoon, and H. J. Park, "Characteristics of SnO₂ annealed in reducing atmosphere," *Ceram. Int.*, vol. 31, no. 3, pp. 405–410, Jan. 2005.
- [15] H. T. C. X. L. Wu and S. J. X. W. C. Zhang, "Red photoluminescence mechanism in SnO₂ nanostructures," no. April, pp. 365–368, 2009.
- [16] J. Jeong, S.-P. Choi, C. I. Chang, D. C. Shin, J. S. Park, B.-T. Lee, Y.-J. Park, and H.-J. Song, "Photoluminescence properties of SnO₂ thin films grown by thermal CVD," *Solid State Commun.*, vol. 127, no. 9–10, pp. 595–597, Sep. 2003.
- [17] D. Maestre, A. Cremades, and J. Piqueras, "Cathodoluminescence of defects in sintered tin oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 6, 2004.
- [18] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, and C. J. Howard, "Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 53, no. 1997, pp. 373–380, 1997.
- [19] A. C. Camargo, J. A. Igualada, A. Beltrán, R. Llusar, E. Longo, and J. Andrés, "An ab initio perturbed ion study of structural properties of TiO₂, SnO₂ and GeO₂ rutile lattices," *Chem. Phys.*, vol. 212, no. 2–3, pp. 381–391, Dec. 1996.
- [20] R. A. Casali, J. Lasave, M. A. Caravaca, S. Koval, C. A. Ponce, and R. L. Migoni, "Ab initio and shell

- model studies of structural, thermoelastic and vibrational properties of SnO₂ under pressure.,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, p. 135404, 2013.
- [21] M. Batzill and U. Diebold, “The surface and materials science of tin oxide,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, no. 2–4, pp. 47–154, 2005.
 - [22] Zu Rong Dai, Zheng Wei Pan, and and Zhong L. Wang, “Growth and Structure Evolution of Novel Tin Oxide Diskettes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 29, pp. 8673–8680, 2002.
 - [23] S. M. Musa, *Nanoscale Spectroscopy with Applications*. CRC Press, 2013.
 - [24] H. Song, S.-Y. Son, S. K. Kim, and G. Y. Jung, “A facile synthesis of hierarchical Sn₃O₄ nanostructures in an acidic aqueous solution and their strong visible-light-driven photocatalytic activity,” *Nano Res.*, vol. 8, no. 11, pp. 3553–3561, 2015.
 - [25] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave, and G. R. Wilkinson, “Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO₂,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 4, no. 15, p. 2421, 1971.
 - [26] R. Summitt, “Infrared absorption in single-crystal stannic oxide: Optical lattice-vibration modes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 1968, pp. 3762–3767, 1968.
 - [27] P. S. Peercy and B. Morosin, “Pressure and Temperature Dependences of the Raman-Active Phonons in SnO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 6, pp. 2779–2786, Mar. 1973.
 - [28] D. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine, *Handbook of Transparent Conductors*. Springer US, 2010.
 - [29] G. Blattner, C. Klingshirn, and R. Helbig, “Impurity transitions in the photoluminescence spectra of SnO₂,” *Solid State Commun.*, vol. 33, no. 3, pp. 341–344, Jan. 1980.
 - [30] C. G. Fonstad and R. H. Rediker, “Electrical Properties of High-Quality Stannic Oxide Crystals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 7, 1971.
 - [31] R. Y. Korotkov, A. J. E. Farran, T. Culp, D. Russo, and C. Roger, “Transport properties of undoped and NH₃-doped polycrystalline SnO₂ with low background electron concentrations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 11, 2004.
 - [32] E. Burstein, “Anomalous Optical Absorption Limit in InSb,” *Phys. Rev.*, vol. 93, no. 3, pp. 632–633, 1954.
 - [33] T. S. Moss, “The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide,” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 67, no. 10, p. 775, 1954.
 - [34] N. Chiodini, A. Paleari, D. DiMartino, and G. Spinolo, “SnO₂ nanocrystals in SiO₂: A wide-band-gap quantum-dot system,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 9, 2002.
 - [35] V. T. Agekyan, “Spectroscopic properties of semiconductor crystals with direct forbidden energy gap,” *Phys. status solidi*, vol. 43, no. 1, pp. 11–42, 1977.
 - [36] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V Rodina, “Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO,” *Phys. status solidi*, vol. 241, no. 2, pp. 231–260, 2004.
 - [37] J. Prades, J. Arbiol, A. Cirera, J. Morante, M. Avella, L. Zanotti, E. Comini, G. Faglia, and G. Sberveglieri, “Defect study of SnO₂ nanostructures by cathodoluminescence analysis: Application to nanowires,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 126, no. 1, pp. 6–12, Sep. 2007.
 - [38] X. T. Zhou, F. Heigl, M. W. Murphy, T. K. Sham, T. Regier, I. Coulthard, and R. I. R. Blyth, “Time-resolved x-ray excited optical luminescence from SnO₂ nanoribbons: Direct evidence for the origin of the blue luminescence and the role of surface states,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 21, pp. 2004–2007, 2006.
 - [39] N. F. Santos, J. Rodrigues, T. Holz, N. Ben Sedrine, A. Sena, A. J. Neves, F. M. Costa, and T. Monteiro, “Luminescence studies on SnO₂ and SnO₂:Eu nanocrystals grown by laser assisted flow deposition,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 20, pp. 13512–13519, 2015.
 - [40] N. M. Franco dos Santos, J. Rodrigues, T. Holz, A. Sena, N. Ben Sedrine, A. Neves, F. Costa, and T. Monteiro, “Luminescence studies in SnO₂ and SnO₂:Eu nanocrystals grown by laser assisted flow deposition,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 13512–13519, 2015.

- [41] C. Kittel, "Introduction to solid state physics," *Solid State Phys.*, p. 703, 2005.
- [42] S. H. Sun, G. W. Meng, G. X. Zhang, T. Gao, and B. Y. Geng, "Raman scattering study of rutile SnO₂ nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders," vol. 376, no. 3, pp. 103–107, 2003.
- [43] P. Ágoston, K. Albe, R. M. Nieminen, and M. J. Puska, "Intrinsic n-type behavior in transparent conducting oxides: a comparative hybrid-functional study of In₂O₃, SnO₂, and ZnO," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 24, p. 245501, 2009.
- [44] J. Solé, L. Bausa, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Wiley, 2005.
- [45] J. R. Haynes, "Experimental Proof of the Existence of a New Electronic Complex in Silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 4, no. 7, pp. 361–363, 1960.
- [46] C. Ke, W. Zhu, J. S. Pan, and Z. Yang, "Annealing temperature dependent oxygen vacancy behavior in SnO₂ thin films fabricated by pulsed laser deposition," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. S306–S309, 2011.
- [47] V. Bonu, A. Das, M. Sardar, S. Dhara, and A. K. Tyagi, "Surface functionalization-enhanced magnetism in SnO₂ nanoparticles and its correlation to photoluminescence properties," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 6, pp. 1261–1267, 2015.
- [48] Claus Klingshirn, *Semiconductor Optics Advanced Texts in Physics*. .
- [49] P. J. Dean, "Inter-impurity recombinations in semiconductors," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 8, pp. 1–126, 1973.
- [50] T. Schmidt, K. Lischka, and W. Zulehner, "Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 16, pp. 8989–8994, 1992.
- [51] C. Nico, R. Fernandes, M. P. F. Graça, M. Elisa, B. A. Sava, R. C. C. Monteiro, L. Rino, and T. Monteiro, "Eu³⁺ luminescence in aluminophosphate glasses," *J. Lumin.*, vol. 145, pp. 582–587, 2014.